

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky a mezioborových inženýrských studií

Studijní program: N2612 – Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: 3901T025 – Přírodovědné inženýrství

Využití Fentonova činidla pro sanaci podzemních vod na lokalitě Farmak Olomouc

Fenton reagent utilization for groundwater remediation at Farmak Olomouc site

Diplomová práce

Autor:

Eva Kakosová

Vedoucí DP práce:

Doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.

Konzultant:

Mgr. Pavel Hrabák

V Liberci 29. 5. 2009

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé BP a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užití své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím a konzultantem diplomové práce.

Datum

Podpis

Poděkování

Poděkování za pomoc při vypracovávání diplomové práce patří RNDr. Haně Koppové (Aquatest a.s.) za poskytnutí dat měřených přístrojem Ecoprobe 5 a za velice cenné vlastní zkušenosti a postřehy z lokality. Ing. Lence Lacinové (FM, TUL) za stanovení těžkých kovů metodou ICP – OES. Mgr. Pavlu Hrabákovi (FM, TUL) za konzultace řešené problematiky, osobní zkušenosti a pomoc v průběhu realizace celé práce. Za vedení diplomové práce děkuji Doc. Ing. Miroslavu Černíkovi, CSc..

Anotace

Diplomová práce se zabývá in - situ chemickou oxidací (ISCO), jejími klady a zápory, srovnáním všech oxidačních činidel, jmenovitě manganistanu, persulfátu, peroxidu vodíku, katalyzovaného peroxidu vodíku a jeho modifikace. Detailněji se práce zaměřuje na Fentonovo činidlo a jeho modifikace. Je zde vysvětlen chemismus oxidace za pomoci Fentonova činidla a vlivy na proces oxidace, jako je poměr katalyzátorů ku peroxidu vodíku, typ použitého železa (Fe^{2+} , Fe^{3+}), role chelatačních činidel při stabilizaci peroxidu vodíku v horninovém prostředí a role scavengerů hydroxylových radikálů. Jelikož při Fentonově oxidaci může dojít k negativní mobilizaci těžkých kovů, je jim v práci věnována samostatná kapitola. Experimentální část práce popisuje realizované laboratorní testy, kde byl zkoumán poměr Fe^{2+} a citrátu, jeho vliv na pH a teplotu, těkavost kontaminantů a test oxidace lehké ropné fáze (LNAPL). V další rozsáhlejší kapitole je popis pilotního testu Fentonova činidla, realizovaného na lokalitě Farmak Olomouc.. Na lokalitě probíhal detailní monitoring těžkých kovů, těkavých organických látek a vzdušnin v průběhu pilotního testu. V závěru práce jsou vyhodnoceny výsledky všech testů a na jejich základě jsou formulovány jak obecnější poznatky tak praktická doporučení pro další sanaci lokality.

Abstract

This graduation thesis discusses about *in - situ chemical oxidation*, of its positives and negatives, basic comparison of all oxidation reagents, namely permanganate, persulfate, ozone, hydrogen peroxide, catalyzed hydrogen peroxide and its modification. The main topic of the work is Fenton's reagent. Basic principles and all influencing factors are described. It means first of all the relationship between H_2O_2 and Fe^{2+} , pH, T, different types of iron Fe^{2+} , chelating agents, ways of stabilization of hydrogen peroxide in the subsurface and the role of scavengers of hydroxyl radicals. There is usually mobilisation of heavy metals playing a negative role during Fenton reagent applications. That is why there is a special emphasis on this topic in this work. Experimental part of this work was done in laboratory Artec at the Technical university of Liberec. It describes the laboratory tests studying the ratio between Fe^{2+} and citric acid and its effects on pH and temperature, volatilization of contaminants during chemical oxidation process and the oxidation process in presence of LNAPL. The last chapter describes the pilot scale at site Farmak Olomouc with the use of Fenton reagent. The site is very specific because there is a mixture of contaminants, namely chlorobenzene, toluene, chlorinated hydrocarbons, cresols and locally methanol. During the pilot scale there was conducted a detailed monitoring of physical-chemical parameters, heavy metals, volatile organic compounds in groundwater and of the composition of soil vapor. In the summary of the work, results are discussed and following consequences are expressed.

Obsah

1.	Úvod.....	11
2.	Teoretická část	12
2.1.	In - situ chemická oxidace	13
2.1.1.	Formy kontaminace	13
2.1.2.	Propustnost.....	14
2.1.3.	Výhody ISCO - Fentonova činidla	14
2.1.4.	Možné komplikace použití Fentonova činidla	15
2.1.5.	Jednotlivé kroky při aplikaci metody ISCO.....	15
2.2.	Oxidační činidla	16
2.2.1.	Přehled oxidačních činidel	17
2.2.2.	Peroxid vodíku	19
2.2.3.	Klasické Fentonovo činidlo	21
2.2.4.	Katalyzovaný rozklad H_2O_2 - modifikace	23
2.2.5.	Vlivy na Fentonovu reakci.....	26
2.2.6.	Kombinované účinky Fentonova činidla v sanačním procesu.....	34
2.3.	Kontaminanty.....	35
2.4.	Těkavé organické látky.....	39
2.5.	Těžké kovy.....	39
3.	Praktická část	44
3.1.	Zájmová lokalita Farmak	44
3.1.1.	Chlorbenzen	45
3.1.2.	Toluen	46
3.1.3.	Kresoly.....	47
3.1.4.	Sanační práce	48
3.2.	Analytická instrumentace, software a metodiky	49
3.2.1.	Chromatografie.....	49
3.2.2.	ICP OES.....	52
3.2.3.	Fyzikálně chemické parametry.....	52
3.2.4.	Složení půdního vzduchu	53
3.2.5.	Metodiky	53
3.3.	Realizované testy.....	54
3.3.1.	Laboratorní přípravné testy.....	54

3.3.2. Pilotní aplikace Fentonova činidla	64
4. Závěr a doporučení.....	78
Grafická příloha diplomové práce	83

Zkratky

AOP – Pokročilé sanační procesy

ISCO – in - situ chemická oxidace

FR – Fentonovo činidlo

CHP – katalyzovaný peroxid vodíku (aj. catalyzed hydrogen peroxide)

MFR – modifikovaná Fentonova reakce

CIU – chlorované uhlovodíky

AOX – halogenované organické sloučeniny

RH – organické sloučeniny

PCB – polychlorované bifenyly

NAPLs – non aqueous phase liquids

NOM – natural organic matter

SOC – soil organic carbon

PRB – podzemní reaktivní bariéry

NAPL – organické látky v nevodné kapalně fázi

ORP – oxidačně redukční potenciál

DO – rozpuštěný kyslík

VOCs – těkavé organické látky

US.EPA – United States Environmental Protection Agency (US Agentura ochrany prostředí).

ROS – reaktivní kyslíkové částice (reactive oxygene species)

nZVI - nanosized zero valent iron

FID - fotoionizačním detektor

Vysvětlivky

Remediace (latinsky remedire \approx léčit) - živý a neživý proces, který se používá k dekontaminaci horninového prostředí.

Aerobická bioremediace - proces, kdy odstranění kontaminantů probíhá biologickým procesem v prostředí s výskytem kyslíku.

Ligand – je atom, ion nebo molekula, která poskytne jeden nebo více elektronových párů centrálnímu atomu. Čím větší má ligand vaznost, tím je komplex stabilnější [36]. Ligandy váží povrchově nestabilní přechodné kovy a tím deaktivují jejich schopnost zprostředkovat rozklad peroxidu vodíku [45].

Pufrační kapacita – udává kolik molů H^+ či OH^- iontů musíme k dané látce přidat, aby se pH změnilo o jednotku.
přidáno, aby se pH změnilo o jednotku.

NAPL – obecně nepolární látky, málo rozpustné ve vodě, které tvoří samostatnou fázi. Významná část kontaminované země a podzemní vody obsahuje NAPL.

Rychlostní konstanta - je konstanta vyskytující se ve vztahu mezi rychlostí reakce a okamžitými koncentracemi reagujících látek (v rychlostním zákonu). Rychlostní konstanta číselně udává, jak rychle by reakce probíhala při jednotkové koncentraci všech výchozích látek.

Cheláty – definice z [46] chelátový komplex, vnitřně komplexní sloučenina – cyklická koordinační sloučenina, v níž se na tvorbě kruhu podílí atom kovu nebo vodíku a alespoň jedna molekula či ion se dvěma nebo více vazebnými skupinami. Cheláty se používají v analytické chemii a v lékařství jako katalyzátory.

1. Úvod

Tato diplomová práce se zabývá využitím Fentonova činidla pro sanaci podzemních vod kontaminovaných organickými polutanty. V teoretické části práce, která je rešerší odborné literatury s Fentonovskou tematikou, je úvod stručně věnován popisu sanačních technologií jako takových a jsou rozebírány jednotlivé aspekty metody in - situ chemické oxidace (kapitola 2.1). V další části (kapitola 0) je popis oxidačních činidel využívaných při in - situ chemické oxidaci a detailně je rozebrán peroxid vodíku, který je hlavním komponentem Fentonova činidla. Uvádí se celé spektrum možností využití peroxidu vodíku v dekontaminačních technologiích, včetně procesů využívajících UV záření a ozon. Následující kapitola 2.2.3 je již zacílena přímo na Fentonovo činidlo. Kapitola 2.2.4 podává informace o chemických principech Fentonových roztoků a v nich probíhajících reakcích. V kapitolách 2.2.5.1 až 2.2.5.4 jsou shrnuty úlohy dalších složek, které mají vliv na Fentonovo činidlo, jako jsou různé formy železa, přirozené součásti podzemních vod (např. huminové látky) a dále látky přidávané jako potenciální stabilizátory peroxidu vodíku.

V praktické části diplomové práce je představena zájmová lokalita – areál akciové společnosti Farmak Olomouc. Jsou uvedeny hydrogeologické charakteristiky území areálu a jeho blízkého okolí, rozsah a formy kontaminace, současné využití a historie sanačních prací prováděných na lokalitě. Je zde rovněž objasněna motivace pro využití Fentonova činidla při sanačních pracích. V další části je podáván přehled instrumentace a metodických postupů použitých při sběru dat (kap. 3.2). Navazující kapitola 3.3. se věnuje přehledu realizovaných testů a výsledkům těchto testů. Tato část je rozdělena na laboratorní testy a terénní aplikaci. V kapitole 3.3.2.2 jsou zodpovězeny základní otázky týkající se využití Fentonova činidla na lokalitě Farmak Olomouc. Je Fentonovo činidlo dostatečně účinné pro sanaci in - situ při výskytu LNAPL na hladině podzemní vody? Je aplikace Fentonova činidla bezpečná z hlediska provozního i z hlediska nárůstu teploty a uvolňování kyslíku? Vedla aplikace Fentonova činidla k vedlejším negativním aspektům (vznik organických meziproduktů či produktů oxidace, mobilizace těžkých kovů)? Bylo dosaženo stabilizace peroxidu vodíku v horninovém prostředí? V závěrečné kapitole je zhodnocení terénního testu a seznam doporučení k případnému použití Fentonova činidla na lokalitě Farmak Olomouc.

2. Teoretická část

Cílem rešerše je snaha o vysvětlení metody in - situ chemické oxidace za pomoci Fentonova činidla. V úvodu rešerše jsou vysvětleny základní pojmy týkající se in - situ chemické oxidace. Princip oxidace, srovnání oxidačních činidel a jejich účinnost, klady a zápory spojené s ISCO a specifika procesu Fentonovy oxidace. Jsou zde vymezeny pojmy iniciace, propagace, terminace a faktory ovlivňující Fentonovu oxidaci. V odborné literatuře se hovoří o klasickém Fentonově chemismu, ale poslední dobou je moderní hlavně jeho modifikovaná varianta. Fentonův proces je poměrně citlivá záležitost, při němž se hlavně musí zoptimalizovat dávkování, poměr katalyzátoru a oxidačního činidla, typ používaných katalyzátorů a v případě in - situ aplikace zajistit stabilitu injektovaných činidel.

Sanační práce jsou práce sloužící k nápravě škod způsobených na životním prostředí lidskou činností nebo ekologickými haváriemi. Lze je dělit dle různých hledisek, podle typu sanovaného kontaminantu, dekontaminovaného média, užívané strategie, místa realizace, použitého principu atd.. Výběr vhodného dekontaminovaného média spočívá na typu kontaminantu, jeho vlastnostech, výskytu a chování v ŽP a samozřejmě je třeba vzít v úvahu místní hydrogeologické podmínky. Sanační práce můžeme dělit dle toho, zda se provádějí na daném místě (tzv. metoda in - situ) nebo zda se kontaminovaná voda vyčerpá, půda odtěží a sanace je prováděna na ploše k tomu určené (tzv. metoda ex – situ).

Dekontaminační technologie se dají dělit do čtyř základních skupin:

- **chemické metody** - oxidačně – redukční metody, podzemní reaktivní stěny, použití surfaktantů.
- **fyzikální metody** - air sparging, stripování, termické a elektrokinetické metody.
- **bioremediační metody** - založené na aktivitě bakterií (tzv. bioremediace) a aktivitě rostlinné (tzv. fytoremediace).

Samozřejmě, že každá metoda má svá omezení a každá sanovaná lokalita vyžaduje místně specifický přístup k sanaci tak, aby při splnění cílových parametrů sanace byly minimalizovány náklady na ni. Optimálním řešením se z hlediska

odstranění rizika reprezentovaného přítomností toxických látek jeví odtěžení kontaminovaného kolektoru. To je však možné pouze v případě, že nekoliduje s jiným využitím kontaminovaného území. Nejčastěji je v České republice využíváně sanační čerpání, které je ovšem limitováno desorpcí kontaminantu z horninového prostředí a rozpouštěním NAPL. Na sanaci menších koncentrací kontaminantů se často používá bioremediace, která dobře funguje na organické látky a naopak není účinná na pesticidy, barviva a některá léčiva [17], [38]. Na látky, na které není možné aplikovat bioremediaci nebo tam kde modely ukazují, že by sanační čerpání trvalo roky, je třeba zvážit použití alternativních metod. Tento potenciál by mohly mít právě pokročilé oxidační procesy (AOP), které lze provádět přímo na postiženém místě.

2.1. In - situ chemická oxidace

In - situ chemická oxidace (ISCO) je progresivní sanační technologie určená pro dekontaminaci půd a podzemních vod [39]. Metoda ISCO spočívá v injektáži oxidačních činidel do saturované či nesaturované zóny horninového prostředí, kde následkem toho dochází k redukci kontaminované hmoty [2], [3]. Klíčový faktor pro úspěch metody ISCO spočívá ve stabilitě injektovaných oxidantů, katalyzátorů a látek přirozeně se vyskytujících v kolektoru, ale je třeba také brát v úvahu potenciál chemických oxidačních činidel z hlediska účinnosti. Používaná oxidační činidla pro metodu ISCO jsou ozon, persulfát, manganistan draselný a katalyzovaný peroxid vodíku. Jejich srovnání a základní charakteristika je obsažena v tabulce 4. V České republice našel prozatím širší využití manganistan draselný při odstraňování chlorovaných ethenů.

Po pilotním testu ISCO nemusí dojít ke snížení koncentrací polutantů, naopak může dojít ke zvýšení koncentrací aj. termín rebounding [3]. V tomto případě nelze říci, že metoda ISCO nefunguje. Zvýšení koncentrací mohlo nastat rozpouštěním volné fáze (NAPL) nebo desorpcí kontaminantů z půdy. Další postup by měl spočívat ve stanovení nového odhadu dávky oxidačního činidla a zopakování pilotního testu.

2.1.1. Formy kontaminace

Kontaminace omezeně rozpustnými kontaminanty v podzemní vodě může existovat ve čtyřech formách.

- **Plynná forma** - kontaminanty jsou přítomny jako páry v nenasycené zóně.

- **Sorbovaná forma** – kontaminanty jsou v kapalně formě sorbovány na částčky zeminy v nasycené i nenasycené zóně.
- **Rozpuštěná forma** – kontaminanty jsou rozpuštěny ve vodě a v pórech, záleží na rozpustnosti jak v nasycené zóně a v zóně kapilární třásně.
- **S vodou nemísitelná forma** - kontaminanty jsou přítomny jako ne-vodná kapalná fáze (NAPL) primárně v nenasycené zóně. NAPL se mohou vázat kapilárními silami na zeminu a mohou se vyskytovat i ve svrchních vrstvách vody nebo svrchních částech kolektoru.

2.1.2. Propustnost

Metoda ISCO je nejúčinnější v dobře propustném horninovém prostředí, které se vyznačuje velkou propustností. Udává se typicky dosah jeden metr pro nepropustné jíly, maximálně však deset metrů pro relativně dobře propustné zeminy [39], [2].

Tabulka 1. Hydraulická propustnost vztah k ISCO, zdroj [41]

Účinnost metody ISCO	Hydraulická propustnost $K [m s^{-1}]$
Vysoce účinná až účinná	$K > 10^{-6}$, písek, štěrk
Případně účinná, nutné bližší posouzení	$10^{-7} < K < 10^{-6}$, hlinitopísčítá zemina
Málo účinná případně neúčinná	$K < 10^{-7}$, jíly

Při aplikaci technologie ISCO se pozorují hlavně dva aspekty: Distribuce oxidantu v horninovém prostředí a reaktivita jednotlivých látek.

2.1.3. Výhody ISCO - Fentonova činidla

Mezi hlavní výhody při využití katalyzovaného peroxidu vodíku patří rychlá destrukce polutantů, vznik netoxických produktů (v nejlepším vzniká případě voda a oxid uhličitý). Při ISCO nedochází ke vzniku dodatečného odpadu. Výhodou Fentonova činidla je odstranění rozpuštěné i sorbované kontaminace. Současně dochází i k rozpuštění NAPL. Mezi nesporné výhody FČ patří jeho použitelnost na širokou škálu polutantů, např. chlorovaná rozpouštědla, ropné uhlovodíky, BTEX, MTBE, fenoly, PAU (PAH), PCB, chlorbenzeny, organické pesticidy, muniční látky. Shrnutí účinnosti všech oxidačních činidel je v tabulce [-9]. Po aplikaci metody ISCO při použití Fentonova činidla či ozonu, bývá kolektor obohacen kyslíkem, což vede ke zvýšení biologické aktivity na sanovaném místě po ukončení aplikačních prací.

2.1.4. Možné komplikace použití Fentonova činidla

Při použití klasického Fentonova činidla musí být snížena hodnota pH, optimální je hodnota v rozmezí 2 – 4. Během ISCO za pomoci modifikovaného Fentonova činidla je do podzemní vody injektován více koncentrovaný peroxid vodíku, dochází k exotermickým reakcím a vývoji plynů a dýmů a zvýšení teploty. Při snížení pH a zvýšení Eh podzemní vody může dojít k mobilizaci a migraci těžkých kovů. Převážně se jedná o prvky jako je Cr, Se, As, Pb, Wo, Mo, Zn a Cd. Díky pufrací kapacitě horninového prostředí jsou změny pH dočasné a oxidované kovy se po ukončení aplikace mohou redukovat zpět do nerozpuštěných forem. Při oxidaci mohou vznikat meziprodukty, které se nemusí již odbourat až na oxid uhličitý a vodu. Vzniklé meziprodukty jsou závislé na koncentraci vstupního znečištění, ale nejčastěji se jedná o karboxylové kyseliny, aldehydy a ketony. Přirozeně se vyskytující anorganické a organické složky podzemní vody (chloridy, karbonáty, huminové látky aj.) mohou fungovat jako scavengery (čj. „zametače“) hydroxylových radikálů. Vlivem heterogenity kolektoru může vzniknout problém s doručením peroxidů do postiženého místa. Některé studie navrhuji jako řešení použití stabilizátorů [45]. Při ISCO s Fentonovým činidlem může docházet ke snížení propustnosti horninového prostředí, díky srážení železa v kolektoru a ulpívání bublinek kyslíku. [39], [3].

2.1.5. Jednotlivé kroky při aplikaci metody ISCO

Při procesu sanace by měl být dodržen určitý postup. Nejprve se provádí terénní průzkumné práce jako je hydrogeologický a geofyzikální průzkum, stopovací zkoušky, úvodní monitoring, stav podzemních a inženýrských sítí, geotechnické a statické posouzení. Ve chvíli, kdy jsou tato data známa, odebírají se vzorky na laboratorní vsádkové testy. Laboratorní test má určit nejvhodnější činidla, která jsou schopna danou kontaminaci rozložit. Pilotní pokus by měl stanovit možnost použití daných činidel v horninovém prostředí a jejich spotřebu. Pokud je pilotní test vyhodnocen kladně, může následovat plný provoz. Ve všech krocích aplikace in - situ chemické oxidace by měl být prováděn monitoring. Stejný důraz by měl být kladen i na post-sanační monitoring.

Vzhledem k tomu, že ISCO je relativně novou sanační technologií, měl by monitoring mít tyto atributy:

- Sledování co největšího rozsahu relevantních parametrů.

- Co nejvyšší frekvenci měření (pravidelné odběry, kontinuální měření za pomoci datalogerů nebo dálkový přenos dat).

2.1.5.1. Monitoring

Tabulka 2. Parametry pro monitoring injekčního i pozorovacích vrtů, zdroj [2]

Parametry injekčního vrtu	
Parametry	Frekvence
pH	Od začátku do konce
Teplota	Nepřetržitě
Tlak	Nepřetržitě
Monitoring pozorovacích vrtů	
pH	Od začátku do konce
Teplota	Nepřetržitě
ORP	Denně na začátku a na konci
DO	
Vodivost	
Železo	
VOCs	
CO ₂	

2.2. Oxidační činidla

Oxidační činidlo je látka oxidující jiné látky tím, že od nich přijímá elektrony a sama se redukuje. Oxidační činidla jsou tedy akceptory elektronů.

Princip oxidace může být veden dvěma směry:

- **Přímá** – je založena na **elektronovém transferu**, platí pro manganistan draselný
- **Nepřímá** – uplatňuje se tzv. **radikálový mechanismus**. Dochází ke tvorbě radikálů a jejich reakci s přítomnými oxidovatelnými látkami, při níž se radikály rekombinují nebo-li řetězově šíří, platí pro persulfát a katalyzovaný peroxid vodíku. Radikály jsou částice s volným elektronem, díky snaze o spárování elektronů se vyznačují značnou reaktivitou a tedy i krátkou dobou existence.

Radikálový mechanismus se vyznačuje třemi stavy. Prvním stavem je „*iniciace*“ neboli proces vytvoření radikálu, druhým stavem je „*propagace*“ neboli reakce radikálů

za vzniku dalších radikálů a posledním stavem je „*terminace*“ neboli ukončení procesu. Obecně je *radikálový mechanismus* rychlejší než elektronový transfer [1].

2.2.1. Přehled oxidačních činidel

Seznam oxidačních činidel používaných pro in – situ chemickou oxidaci:

- Ozon O_3
- Manganistany alkalických kovů $NaMnO_4$, $KMnO_4$
- Peroxodisírany (Persulfát sodný) $Na_2S_2O_8$
- Katalyzovaný peroxid vodíku Fe^{2+} / H_2O_2 , Peroxid vodíku H_2O_2 ,
Modifikované Fentonovo činidlo

Charakteristika

Persulfát je oxidant, který byl téměř výhradně použit pro sanaci chlorovaných alkanů, TCE, PCE. Výhoda persulfátu spočívá v jeho vysoké stabilitě, která dovoluje jeho široké rozptýlení v sanovaném prostředí. Ozon má vysoký potenciál pro sanaci kontaminantů podzemní vody, ale je limitován stabilitou v horninovém prostředí. K remediaci toku průmyslových odpadů a procesů ex - situ spojených se sanačním čerpáním mohou být užity pokročilé sanační procesy, které zahrnují použití kombinace UV/ozonu nebo Ozonu/ H_2O_2 [7].

Tabulka 3. Síla oxidačních činidel, zdroj: Siegrist 2001

Chemické druhy	Standardní Oxidačně redukční potenciál (V)	Relativní síla (chlór = 1)
Hydroxylové radikály ($OH \cdot^-$) *	2,8	2,0
Sulfátové radikály ($SO_4 \cdot^-$) *	2,5	1,8
Ozone	2,1	1,5
Sodium persulfáte	2,0	1,5
Peroxid vodíku	1,8	1,3
Manganistan (Na/K)	1,7	1,2
Chlór	1,4	1,0
Kyslík	1,2	0,9
Superoxidový iont ($O \cdot^-$) *	-2,4	-1,8

* [Tyto radikály mohou být tvořeny, když se rozkládá ozone nebo vyšší koncentrace peroxidu vodíku]

Některé vysoce stabilní (perzistentní) kontaminanty mohou být oxidovány pouze razantnějšími oxidačními činidly.

Silnější oxidanty jsou v horninovém prostředí rychleji spotřebovávány, migrují do krátké vzdálenosti od injekčního vrtu a pak je nutné navrhovat více infiltračních objektů. Slabší oxidanty jsou v kolektoru horninového prostředí stabilnější a mohou migrovat do delší vzdálenosti od injekčního vrtu. V tabulce [4], [5] je přehled a srovnání výhod a nevýhod jednotlivých oxidačních činidel.

Tabulka 4. Charakteristika a srovnání oxidantů ISCO, zdroj: www.insituoxidation.com

Technologická charakteristika	Modifikované Fentonovo činidlo	Manganistan	Persulfát	Ozone
Fyzikální stav injektovaného média	Kapalný			plynný
Klíčový oxidant	OH	MnO_4^-	SO_4^{2-}	O_3
Reakční čas	Rychlé	Pomalé	Mírné/pomalé	Rychlé
Vedlejší produkty	Fe^{3+} , O_2 , H_2O	Rozpuštěný Mn, potenciálně i těžké kovy	sírany	Kyslík
Hromadná Kontaminace → snížení NAPL	Ano	Limitované	Mírné	Limitované
Potenciál pro zvýšení biodegradace	Ano, užitím katalyzovaného H_2O_2	Ne	Ne	Ano
cena	Nízká	Nízká (pro KMnO_4) vyšší (pro NaMnO_4)	Nízká	Nízká
Zanesení horninového prostředí	Ne – katalyzovaný H_2O_2 , Možná při konvenční Fentonově reakci	Ano, díky tvorbě MnO_2	Ne	Ne
Mobilizace kovů/oxidační potenciál	Může nastat při kyselém pH	Možná při oxidaci Cr^{3+} na Cr^{6+}	Pravděpodobně díky okyselení	Možná

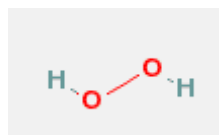
Tabulka 5. Srovnání oxidačních činidel pro ISCO, zdroj [2]

	Peroxid vodíku	Ozón	Manganistan	Persulfát
Remediace saturované zóny	Úspěšná			
Potencionální škodlivé účinky	Vývoj plynů, generování tepla, meziprodukty, rozpuštění kovů	Uvolnění plynů, meziprodukty, rozpuštění kovů	Meziprodukty, rozpuštění kovů	Meziprodukty, rozpuštění kovů
pH/alkalinita	Úspěšný přes široký rozsah pH, ale alkalita uhličitánů musí být vzata v úvahu	Úspěšný přes široký rozsah pH, ale alkalita uhličitánů musí být vzata v úvahu	Účinný přes širokou oblast pH	Úspěšný přes široký rozsah pH, musí být brána v úvahu alkalita uhličitánů
Stálost	Nestabilní	Nestabilní	Stabilní	Stabilní
Spotřeba	Spotřeba oxidačních činidel je různá a to s typem půdy. Oxidace kontaminantů závisí na celkovém obsahu oxidovatelných látek.			
Propustnost půdy, heterogenita	Propustnost horninového prostředí může po zasakování FČ klesnout.			

2.2.2. Peroxid vodíku

Charakteristika

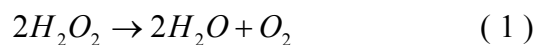
Peroxid vodíku je čirá kapalina, viskóznějšího charakteru nežli voda, se silnými oxidačními, ale i redukčními účinky. Peroxid vodíku uvolňuje aktivní kyslík, rozkládá se působením světla, tepla a kontaktem s redukcujícími látkami. Široké použití a komercializace peroxidu vodíku začala už v 18. století.



Obrázek 1. Peroxid vodíku,
zdroj [54]

Při Haber – Weissově mechanismu vznikají rozkladem peroxidu vodíku hydroxylové ($\cdot\text{OH}$) a superoxidové radikály ($\cdot\text{O}_2^-$). Reakce je velice pomalá, ale dá se

katalyzovat přechodnými kovy např. železem (FČ), pak by se reakce dala popsat rovnicí 3.



Mechanismus rozkladu peroxidu vodíku může být komplikovaný v přítomnosti odlišných oxidantů a katalyzátorů, které jsou přítomny v kolektoru. Přítomnost železa nebo dalších kovových minerálů podporuje rozklad peroxidu vodíku. Katalytický rozklad peroxidu vodíku může probíhat bouřlivě – s destruktivními účinky. Rychlost rozkladu peroxidu vodíku je závislá na teplotě, koncentraci a pH. Rychlejší rozklad peroxidu vodíku probíhá v zásaditém prostředí.

2.2.2.1. Výroba peroxidu vodíku

Na začátku 19. století L. J. Thénard poprvé připravil peroxid vodíku reakcí kyseliny sírové s peroxidem barnatým, odpařením nadbytečné vody za sníženého tlaku.

Dnes se běžně vyrábí z látky 2-ethylantrachinonu rozpuštěním ve vhodném rozpouštědle. Následně se za přítomnosti katalyzátoru redukuje vodíkem na 2-ethylantrachinol. Poté musí být katalyzátor odstraněn a látka zoxidována proudem vzduchu. Takto vzniká 1 % peroxid vodíku (a výchozí látka, která přejde zpět na počátek výroby). Připravený peroxid je extrahován a různými metodami zakoncentrován [44].

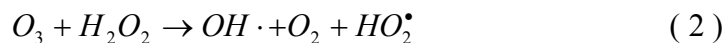
2.2.2.2. Použití peroxidu vodíku

Poprvé byl peroxid vodíku užít k remediaci podzemní vody v roce 1980. Peroxid vodíku je silný oxidant, ale při velmi nízkých koncentracích (< 0,1 %) není jeho oxidační schopnost pro organickou kontaminaci z hlediska kinetiky dostatečná. Aktivovaný peroxid vodíku (FČ) se dnes používá jak k sanaci kontaminované podzemní vody, tak i k čištění odpadních vod. Dosud byl a stále je úspěšně používán na území USA jak dokumentuje organizace ITRC [2]. Peroxid vodíku se dá použít ke zvýšení koncentrace kyslíku, kterým se podpoří proces bioremediace [5]. Pro odstranění siřičitanů, dusitanů, kyanidů a chlóru z odpadních vod se ukázal aktivovaný peroxid vodíku jako dostatečně silný oxidant k odstranění těchto látek. [4], [3], [25].

2.2.2.3. Aktivace peroxidu vodíku

Zlepšení oxidace má být dosaženo přidáním přechodných kovů, ozónu, UV světla, které aktivují radikálový mechanismus [26].

Ozon a peroxid vodíku



Železná sůl a peroxid vodíku – Fentonovo činidlo

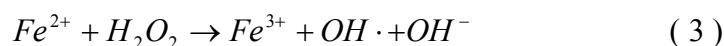


UV-světlo a peroxid vodíku



2.2.3. Klasické Fentonovo činidlo

Fentonovo činidlo bylo objeveno před více než 100 lety H.J.H Fentonem (1894), který jako první odzkoušel oxidaci kyseliny vinné peroxidem vodíku. Zjistil, že oxidační rychlost se podstatně zvýší, když se reakce zúčastní i soli železa. Dnes se kombinace Fe^{2+}/H_2O_2 nazývá FČ, které se používá k sanaci kontaminovaných organických a anorganických sloučenin. Hlavní výhodou je destrukce kontaminantů na neškodné sloučeniny (nejlépe na oxid uhličitý a vodu).



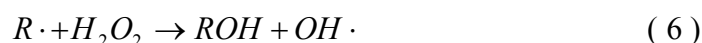
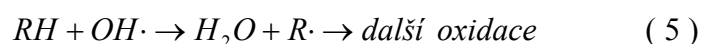
Pro organické látky může reakce s Fentonovým činidlem proběhnout dvěma způsoby. První způsob je „*dehydrogenace*“ - oddělení atomu vodíku - platí např. pro alkany, alkoholy a druhý způsob je „*adice*“ - platí např. pro nenasycené uhlovodíky a aromáty [1].

Hydroxylové radikály generované při klasickém Fentonově procesu, nemají schopnost oxidovat sorbované kontaminanty [13]. Sanace sorbovaných kontaminantů může být dosažena přítomností dalších reaktivních částic kyslíku, generovaných při modifikované Fentonově reakci [27]. V tabulce [-9] je srovnání kontaminantů a oxidačních činidel, na které lze aplikovat ISCO.

2.2.3.1. Reaktivní kyslíkové částice

Volný radikál se nazývá částice (atomy, molekuly), která ve své valenční sféře obsahuje nepárový elektron. Radikály se snaží nepárový elektron doplnit a bývají proto velmi reaktivní. Odnímáním nebo přijímáním elektronu dalšími molekulami dochází k tvorbě dalších reaktivních částic. Terminace radikálových reakcí nastane při setkání dvou molekul s nepárovými elektrony [58].

Hydroxylový radikál $OH\cdot$ - přednostně napadají aromatické sloučeniny, pomaleji napadají alifatické struktury. Vysoce odolné jsou nízko-molekulární alifatické uhlovodíky C_5-C_8 v porovnání s aromatickými sloučeninami [26], [1]. V přítomnosti různých organických látek hydroxylové radikály oddělují vodíkový atom z organických sloučenin (RH) a produkují organické radikály ($R\cdot$), které jsou také vysoce reaktivní a mohou být součástí oxidace. V určitých případech, organické radikály mohou dále reagovat s peroxidem vodíku [4], [12] :



Současné generování organických a hydroxylových radikálů zahajuje řetězovou reakci, schopnou oxidovat organické látky ve vodné fázi. V přítomnosti organických sloučenin RH spolu s množstvím železnatých iontů a při nízkém pH se hydroxylové radikály mohou přidat k aromatickému nebo heterocyklickému kruhu [26].

Reaktivita hydroxylových radikálů

Tvořené hydroxylové radikály interagují se širokou škálou organických sloučenin. Rychlost reakce hydroxylových radikálů s organickou sloučeninou je popsána reakcí druhého řádu [1]:

$$\frac{-dC}{dt} = k[C][OH\cdot] \quad [Ms^{-1}] \quad (7), \quad [C] = \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = \left[\frac{mol}{L} \right] = M$$

Reakční rychlost vysoce reaktivních sloučenin je limitována rychlostí šíření hydroxylových radikálů ve vodě, které je přibližně $10^{10} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$. Proto také rychlost, se

kterou hydroxylové radikály napadají vysoce reaktivní kontaminanty ve vodném systému, je uváděná aj. termínem „*diffusion controled*“. Reaktivita hydroxylových radikálů s organickými a anorganickými látkami je považována za dostatečně vysokou, je – li rychlostní konstanta větší než $10^9 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ a nízkou pro rychlostní konstantu menší než $10^8 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$.

Hodnota rychlostní konstanty je závislá na tom, jaké látky spolu reagují a na podmínkách pokusu. Největší vliv na změnu rychlostní konstanty má teplota, pH a tlak [43].

2.2.4. Katalyzovaný rozklad H_2O_2 - modifikace

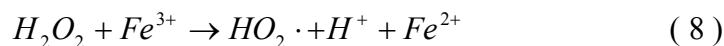
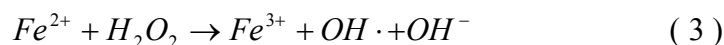
Klasické Fentonovo činidlo je užitím vyšších koncentrací peroxidu vodíku (>1%) nebo užitím různých druhů katalyzátorů modifikováno pro ISCO.

Přechodné prvky jako oxidy Mn mohou katalyzovat Fentonovu reakci, rozpuštěný Mn poskytuje produkci hydroxylových radikálů při kyselém pH, ale ne již v neutrální oblasti [1].

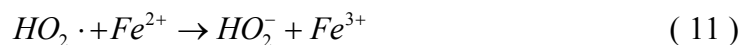
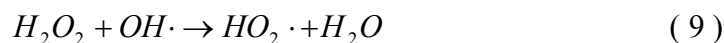
Katalyzovaný peroxid vodíku (Fentonovo činidlo), které generuje hydroxylové radikály díky Fentonově iniciační reakci (reakce 3 a 8) reaguje s peroxidem vodíku a poskytuje sérii propagačních reakcí 9, 10, 11, 6 [8], [9], [10].

Reakce 9 je významná v případě, že je užito vyšších koncentrací peroxidu vodíku (>0,3 M), jelikož jsou generovány další druhy reaktivních kyslíkových částic ($\text{HO}_2\cdot$), ($\text{O}_2^-\cdot$), (HO_2^-) [6], [1], [26].

Počáteční reakce



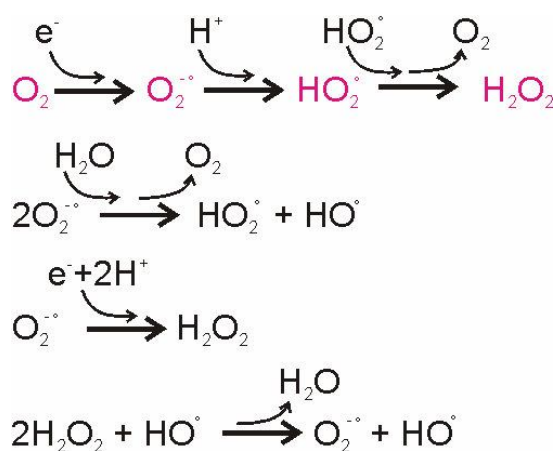
Propagační reakce



Terminační reakce



Perhydroxylový radikál $HO_2 \cdot$ je slabý oxidant a má minimální reaktivitu ve vodném systému [47]. Superoxidový aniont $O_2^{\cdot -}$ je slabý reduktant, nukleofil, který je považovaný za nereaktivní ve vodném systému. S největší pravděpodobností je zodpovědný za rozklad tetrachlormethanu a chlormetanu při ISCO modifikované Fentonově reakci [27]. Hydroperoxidový aniont (HO_2^-).



Obrázek 2. Reaktivní kyslíkové druhy,

zdroj: <http://xarquon.jcu.cz/edu/obecnapf/08starnuti/ros.htm>

Při rozkladu peroxidu vodíku podle rovnice 1 se uvolňuje velký objem kyslíku a dochází ke zvýšení volatilizace přítomných těkavých látek, kdy kontaminanty přechází z kapalně do plynné formy. Intenzitu volatilizace lze predikovat z hodnot Henryho konstanty. Při použití vyšších koncentrací peroxidu vodíku se zvyšuje teplota - exotermické jsou jak rozklad peroxidu vodíku jako takový, tak i rozkladné reakce uhlovodíků (viz. Graf 3). Neřízený nárůst teploty společně s uvolňováním velkých objemů může mít negativní důsledky - v případě vysokého obsahu těkavých uhlovodíků v kolektoru může vznikat výbušná směs. Tvorba kyslíkových bublin může zanášet kolektor v tom smyslu, že se kyslíkové částice usadí na zrnech zeminy a dočasně snižují propustnost kolektoru.

2.2.4.1. Použití Fentonova činidla

Spoluexistence oxidačně – redukční reakce v modifikovaném Fentonově procesu poskytuje zvýšenou desorpci a degradaci hůře odbouratelných sloučenin. Například tetrachlormethan a chloroform, které byly dříve považovány za neodbouratelné, je možno degradovat použitím ISCO MFR [42], [11], [34]. Použitím modifikace Fentonova procesu je možno degradovat i DNAPL z horninového prostředí [11], [34].

2.2.4.2. H₂O₂, FR, MFR

V tabulce 6 je srovnání základních parametrů pro peroxid vodíku, klasického a modifikovaného Fentonova činidla. Z této tabulky rovněž vyplývá, že nejvhodnějším činidlem bude modifikovaná forma Fentonova činidla, jelikož nevyžaduje okyselení kolektoru a navíc produkuje řadu reaktivních kyslíkových částic.

Tabulka 6. Porovnání peroxidu vodíku, klasického Fentonova činidla a modifikované Fentonovy reakce, zdroj: www.insituoxidation.com/Fentons.html

Technologické rysy	<i>Peroxid vodíku</i>	<i>Klasické Fentonovo činidlo</i>	<i>Modifikované Fentonovo činidlo</i>
Okyselení zvodně	Ne	Ano	Ne
Produkce hydroxylových radikálů	Omezená	Ano, jestliže je pH < 3	Ano
Produkce superoxidových radikálů	Ne	Omezená	Ano
Ovládaná reakce	Ne	Ne	Ano
Stimulace bioremediace	Ano	Omezená	Ano

2.2.4.3. Účinky koncentrovaného peroxidu na sanované horninové prostředí a podzemní vodu

Při in - situ chemické oxidaci je nutné navrhnout technologii tak, aby bylo dosaženo odpovídajících výsledků s minimalizací aplikovaného množství činidla. Ve vodném prostředí, kde jsou všechny látky rozpuštěny je oxidace kontaminace dosažitelná 2 – 10 moly peroxidu vodíku ku 1 molu kontaminace. Nicméně spotřeba peroxidu vodíku je mnohem větší v horninovém prostředí díky scavengingu hydroxylových radikálů a distribuci kontaminace mezi sorbovanou formu, rozpuštěnou

formu a formu NAPL. Odhad koncentrací peroxidu vodíku potřebných k degradaci sorbovaných kontaminantů je úměrný jejich hydrofóbitě [37] .

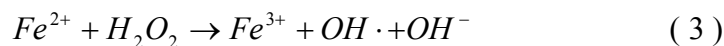
2.2.5. Vlivy na Fentonovu reakci

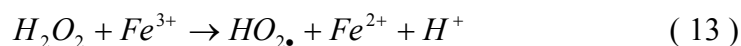
Použitá forma železa - U homogenní Fentonovy reakce jsou všechny reagující látky rozpuštěné v kapalně fázi. Jako zdroj dvojmocného železa se nejčastěji používá síran železnatý heptahydrát. V současnosti je jako katalyzátor testována řada dalších látek jako zdroje Fe^{2+} od jednoduchých anorganických sloučenin, až po železo vázané na komplexy. V heterogenním procesu je železo převážně v pevné fázi (forma oxidů nebo imobilizované na nosiči). **Vodíkový exponent** - je optimální v rozsahu od 2 – 4 při klasickém Fentonově procesu. S vyšší hodnotou pH klesá rychlost reakce a účinnost degradace, jelikož se železo začne srážet na $Fe(OH)_3$ a peroxid se rozkládá na kyslík a vodu. Při volbě Mohrovy soli či heterogenního uspořádání lze vést reakce i pod neutrálním pH (MFR). **Poměr železa a peroxidu vodíku** - ovlivňuje rychlost produkce a zachytávání hydroxylových radikálů. Reakční rychlost roste se zvyšující se koncentrací peroxidu vodíku. Nejčastěji je jako optimální doporučován hmotnostní poměr $Fe : H_2O_2$ (1 : 10). Koncentrace peroxidu vodíku je úměrná účinnosti rozkladu a koncentrace železa je důležitá pro reakční rychlost, což potvrzuje funkci železa jako katalyzátoru Fentonovy reakce. S vyšší **teplotou** se zvyšuje jak reakční rychlost, tak i účinnost celého procesu. Rychlost rozkladu Fentonovým činidlem může klesat v přítomnosti **anorganických aniontů** $SO_4^{2-}, Cl^-, HPO_4^{2-}, HCO_3^-$, které eliminují hydroxylové radikály (aj. termín „scavenging“), nebo tvoří s trojmocným železem nereaktivní komplexy [44].

2.2.5.1. Použitá forma železa

Rozpuštěné železo

Dvojmocné železo je nejúčinnější katalyzátor Fentonovy reakce. Nicméně se ukázalo, že při vyšších koncentracích peroxidu vodíku (>30mM) je efektivnějším katalyzátorem Fe^{3+} , které za těchto podmínek katalyzuje tvorbu superoxidových a perhydroxylových radikálů [35]. Díky cyklu reakcí 3 a 13 je trojmocné železo redukováno na dvojmocné, které iniciuje počáteční Fentonovu reakci





Nevýhoda použití rozpuštěného železa spočívá v potřebě nízkých hodnot pH, které je nutné k udržení železa v této formě. Bez dalších úprav by se Fe^{2+} oxidovalo na Fe^{3+} , které by se vysráželo jako vločky amorfních oxihydroxidů, které jsou ovšem neúčinným katalyzátorem, zvyšují produkci kyslíku a snižují produkci hydroxylových radikálů. Železo lze v rozpuštěné formě udržet rovněž přidavkem chelatačních činidel (kapitola 2.2.5.4) [48].

Oxidy železa

Studie [14], [15], [16] ukázaly, že v přírodě se vyskytující železné minerály jsou schopny propagovat Fentonovu reakci. Přírodní formy oxidů Fe jsou goethit, hematit a ferrihydrit. Při aplikaci ISCO za pomoci Fentonových reakčních mechanismů, není nutné v místech, kde je dostatečné množství železa (resp. přechodných kovů), další katalyzátor dodávat. Krystalické oxidy železa jsou účinnějším katalyzátorem v porovnání s amorfními oxidy železa.

V článku [14] rovněž ukázali, že peroxid vodíku katalyzovaný přírodním železem obsaženým v písku účinně degraduje kontaminace typu PCE a TCE. Dále pak $(\alpha\text{-FeOOH})/H_2O_2$ byl schopen degradovat chinolin a nitrobenzen [Valentine, Wang 1998], [18]. V článku [30] zkoumali goethitem katalyzovanou Fentonovu reakci k degradaci TCE. Při snížení hodnoty pH na 3 bylo dosaženo 99 % degradace, při vyšší hodnotě pH (okolo 7) bylo dosaženo 22 % degradace TCE.

Cheláty železa

Použití chelatovaného železa má hlavní výhodu při in - situ remediaci podzemní vody a ex - situ sanaci půdy, které mohou být prováděny při neutrálním pH. Navíc, chelatované železo může migrovat do větší vzdálenosti v horninovém prostředí než rozpustné železo. V literatuře [24] vyšetřili potencionálních 50 Fe^{3+} chelátů a jejich schopnost katalyzovat žádoucím způsobem rozklad peroxidu vodíku. Dvacet z nich ohodnotili jako použitelných, nejúčinnější byly NTA a HEIDA. Později se tomuto tématu věnuje kapitola 2.2.5.4 .

2.2.5.2. Poměr $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$

Poměr dvojmocného železa a peroxidu vodíku je parametr, který udává celkovou účinnost reakce. Je důležité porozumět oboustrannému vztahu mezi Fe^{2+}/H_2O_2 , pokud jde o spotřebu a produkci hydroxylových radikálů [26], [7].

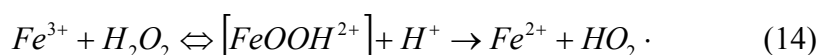
Různé poměry dvojmocného železa a peroxidu vodíku reportovali v článku [9], při konstantní teplotě 25°C, absenci světla a spolu s přidavkem t-BuOH či MeOH. Látky t-BuOH a MeOH jsou dobře známé scavengery hydroxylových radikálů a měly v systému simulovat vliv organiky na produkované hydroxylové radikály. Na tomto místě jsou prezentace jejich dosažených výsledků.

.:A $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0 (= 2)$

- $[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 5 \text{ mM}$
- Při absenci organiky (t-BuOH) je počáteční radikálová řetězová reakce ihned ukončena. Hydroxylové radikály produkované v reakci 3 převážně reagují s dvojmocným železem (reakce 12) namísto s peroxidem vodíku. Železo se okamžitě po zahájení reakce spotřebuje. Reakce hydroxylových radikálů s dvojmocným železem je 10 x rychlejší, než je reakce hydroxylových radikálů s peroxidem vodíku.
- Přítomnost organiky (t-BuOH) brání spotřebě železnatých iontů. V přítomnosti i nepřítomnosti t-BuOH je peroxid vodíku zcela spotřebován.

.:B $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0 (= 1)$

- $[Fe^{2+}]_0 = 5 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 5 \text{ mM}$
- Úbytek peroxidu vodíku po jeho počáteční prudké spotřebě zpomalí i při nepřítomnosti organiky (t-BuOH). Vystihuje to reakce:



- Limitujícím krokem je, že propagační reakce, redukce Fe^{3+} je podstatně nižší než je reakce iniciační. Fentonova reakce by se pak dala

charakterizovat oxidačními stavy železa na počátku reakce, nebo majoritním stavem železa přítomným v systému.

- **Železnatý systém** - z iniciační reakce jsou produkovány hydroxylové radikály.
 - **Železitý systém** - reakce 14, následně přechází k produkci hydroxylových radikálů (reakci 3).
- V přítomnosti organiky (t-BuOH) je úbytek peroxidu vodíku po počáteční rychlé spotřebě zcela zastaven, dvojmocné železo nebylo v systému již po několika minutách detekováno. Počáteční železo přidané do systému není schopné rozložit všechny přítomný peroxid vodíku. Organika (t-BuOH) a peroxid vodíku převádí všechno železo z oxidačního stavu (2+) na (3+). Přítomnost t-BuOH má dopad na chování peroxidu vodíku:
- Nenastává rozklad peroxidu vodíku - pouze po jeho počátečním snížení, v reakci t-BuOH s hydroxylovými radikály jsou produkovány inertní radikály, které neumožní reakci peroxidu vodíku s hydroxylovými radikály.
 - Přítomnost nadbytku (t-BuOH) může bránit reakci mezi hydroxylovými radikály a železnatým systémem. Pak Fe^{2+} ionty reagují s peroxidem vodíku, což je charakterizováno rychlým úbytkem peroxidu vodíku na počátku reakce.

$$.:C [Fe^{2+}]_0 / [H_2O_2]_0 (<< 1)$$

- Větší množství peroxidu zůstává po počáteční rychlé spotřebě železnatými ionty v systému v porovnání s odstavcem .:B. Po rychlé spotřebě peroxidu vodíku nastává jeho pomalý rozklad a Fe^{3+} navodí radikálovou řetězovou reakci:
- Přítomnost t-BuOH (30 mM) zastavovala rozklad peroxidu vodíku v železnatém systému. Množství rozloženého peroxidu vodíku je v přítomnosti t-BuOH menší než při jeho absenci. Hydroxylové radikály reagují více s peroxidem vodíku a produkují HO_2 ., který se účastní šíření radikálové řetězové reakce redukováním železitých iontů na železnaté.

- V přítomnosti MeOH (30 mM) byly výsledky rozkladu peroxidu vodíku zcela odlišné od t-BuOH. Reakce methanolu s hydroxylovými radikály může produkovat tzv. α -hydroxylové radikály ($\cdot CH_2COH$), které mohou snižovat koncentraci železitých iontů. Proto je peroxid vodíku zcela spotřebováván během několika minut, protože regenerované železnaté ionty mohou dále podporovat rozklad peroxidu vodíku v železnatém systému.

2.2.5.3. Scavengery radikálů

Organická a anorganická složka obsažená v horninovém prostředí může scavengovat reaktivní kyslíkové částice produkované Fentonovou oxidací.

Organická složka

V případě, že je nízký obsah organické hmoty, peroxid vodíku se spotřebovává mnohem pomaleji a hydroxylové radikály jsou hlavním produktem z rozkladu peroxidu vodíku [1].

Anorganická složka

Fentonova reakce je „extrémně“ citlivá na anorganické anionty přítomné v roztoku (např. uhličitany).

Tvorbu radikálů negativně ovlivňují anorganické složky v tomto pořadí významnosti: $ClO_4^- < SO_4^- < Cl^- < H_2PO_4^-$

Humínové látky

Humínové látky jsou běžně přítomny v horninovém prostředí, obsahují karboxylovou skupinu, která na sebe komplexuje železo [21] a tím ovlivňuje Fentonův proces. Humínové látky rychle reagují s hydroxylovými radikály [22] a redukují vzniklé Fe^{3+} [23]. Pouze v jednom článku [32], byl pozorován opačný efekt – a to pouze v omezeném rozsahu hodnot pH.

Fulvo-kyseliny

Fulvo kyseliny jsou základní složkou humusu, vznikají v procesu přeměny organických látek v půdě. Fulvo kyseliny mají velkou schopnost vázat na sebe výměnným způsobem kationty, mají kyselý charakter a tudíž rozkládají minerální podíl

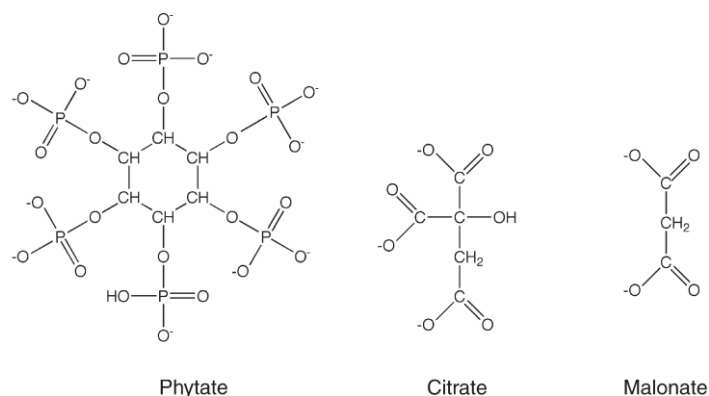
půdy. Rozklad aromatických sloučenin hydroxylovými radikály je fulvokyselinami tlumen [1]. Polycyklické aromatické uhlovodíky, sloučeniny (fenol, fluoren, fenantren) mají rovněž snížený degradační poměr se zvyšující se koncentrací fulvokyselin. Stupeň inhibice rozkladu se zvyšuje ve směru fenol < fluoren < fenantren [33].

2.2.5.4. Stabilizace

Stabilizace peroxidu vodíku má za úkol zlepšit jeho transport, zvýšit poločas rozpadu a výsledkem je celková lepší účinnost při remediaci kontaminované podzemní vody [26]. Stabilizace peroxidu vodíku by měla mít co nejnižší negativní účinek na generování hydroxylových radikálů. Nejčastěji se používají organické kyseliny fytová, citronová a malonová, fosfáty, EDTA, EDDS, NTA, kyselina vinná a octová. Obvykle je směs peroxidu vodíku a organické kyseliny injektována do horninového prostředí. Kde se následkem toho budou přechodné kovy vázat k organické kyselině. Organické kyseliny redukují katalytickou aktivitu přirozeně se vyskytujících kovů a tím snižují rychlost rozkladu peroxidu vodíku [45].

Kyselina citronová, fytová, malonová

Zvýšení stability peroxidu vodíku v horninovém prostředí užitím Na – soli a řady nízkomolekulárních organických kyselin bylo reportováno na 4 zkoumaných zemínách v článku [45]. Nejvhodnějšími stabilizátory se ukázaly kyselina fytová, malonová a citronová. Kyselina fytová zvyšuje poločas rozpadu peroxidu vodíku 50x a ukázala se jako nejúčinnější ze třech zkoumaných organických kyselin. Na jedné zemině, s vysokým obsahem jílu a organického uhlíku, si stabilizátory byly rovný. Jelikož jíly a SOC vyměňují kovy Fe a Mn, které jsou aktivními katalyzátory Fentonovy reakce [3]. Co se týče scavengingu hydroxylových radikálů, kyselina malonová neovlivňuje hydroxylové radikály v porovnání s kyselinou fytovou a citronovou. Kyselina citrónová podle tohoto článku s generovanými hydroxylovými radikály reaguje a snižuje jejich destrukční účinky na cílovou kontaminaci [45].



Obrázek 3. Struktura kyseliny fytové, citronové, malonové, zdroj [26]

Fosfáty

Fosfát je anorganický stabilizátor, který snižuje rozklad peroxidu vodíku tím, že snižuje koncentrace rozpuštěných kovů. Fosfáty se v přírodě vyskytují v mnoha minerálech například mozanit, apatit atd.. Fosfáty mají tu nevýhodu, že plní i funkci scavengeru a tím ukončují rozkladné řetězové reakce.

V článku [45] byla porovnávána rychlost rozkladu stabilizovaného a nestabilizovaného peroxidu vodíku pro hodnoty pH 4, 5, 6 a 7. Ke stabilizaci peroxidu vodíku byl použit fosfát (dihydrogenfosforečnan sodný). K okyselení byla použita kyselina sírová, katalyzátorem byl goethit. Pro všechny čtyři hodnoty pH, ukázala stabilizovaná forma H_2O_2 vyšší produkci hydroxylových radikálů v porovnání s nestabilizovanou formou. Rychlost rozkladu peroxidu vodíku stabilizovaného a nestabilizovaného peroxidu vodíku roste se zvyšující se hodnotou pH. Peroxid vodíku byl stabilnější při nižším pH. Nestabilní forma peroxidu vodíku měla vyšší vývoj kyslíku. Vývoj plynů pro všechny čtyři pH byl pro stabilizovaný i nestabilizovaný peroxid vodíku lineární. Vývoj kyslíku se zvyšoval s rostoucí koncentrací oxidů železa.

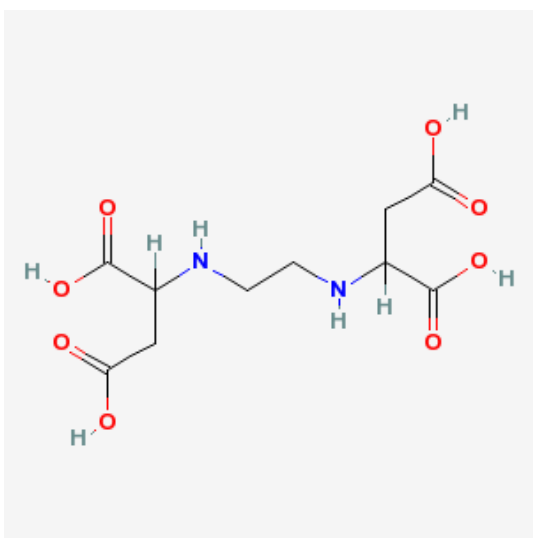
EDTA, EDDS, NTA

V horninovém prostředí účinkují jako katalyzátory Fentonova procesu přechodné kovy, které jsou buď přidány do injektovaného roztoku nebo se v kolektoru vyskytují přirozeně. Chelatační činidla jsou používána k zachování dostatečných koncentrací rozpuštěných přechodných kovů v blízkosti neutrálního pH a ke zvýšení stability peroxidu vodíku v horninovém prostředí. Dříve byl nejčastěji používány EDTA a NTA, které však nejsou snadno biodegradabilní, a proto se výzkum zaměřil na EDDS jako alternativu k výše zmíněným.

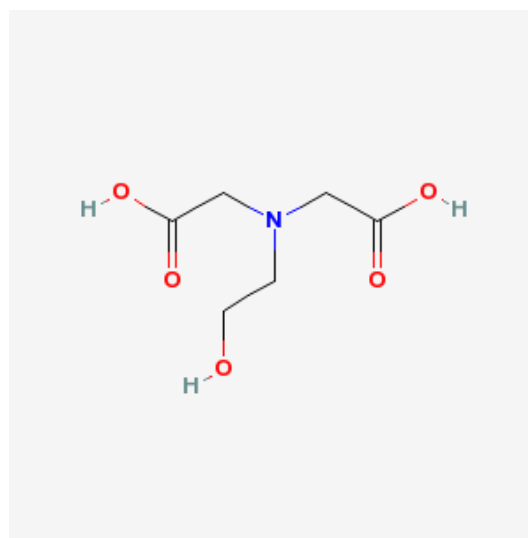
Chelatační činidla jsou látky, které se přidávají do systému za účelem reakce vedoucí ke tvorbě komplexů (chelátů) s ionty kovů, které by mohly mít vliv na stálost nebo vzhled [49].

Seznam chelatačních činidel

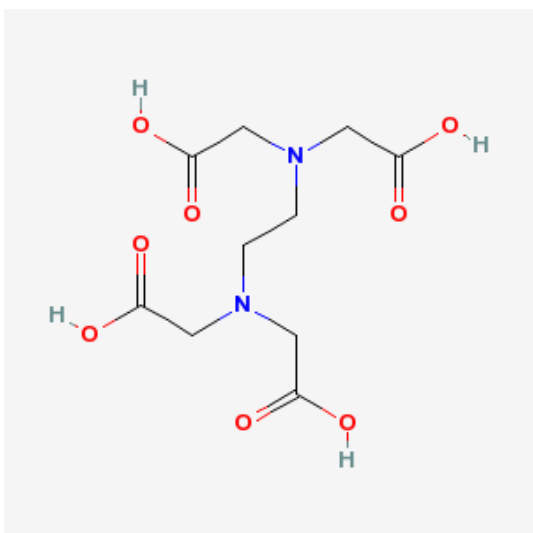
- EDTA – Ethylendiamin tetraoctová kyselina
- NTA – Nitrilotrioctová kyselina
- EDDS – Ethylendiamindisukcinát
- HEIDA – Hydroxyethyliminodioctová kyselina



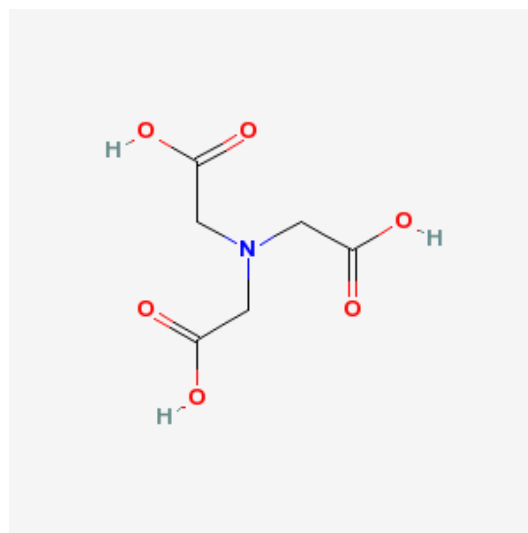
Obrázek 4. EDDS, zdroj [54]



Obrázek 6. HEIDA, zdroj [54]



Obrázek 5. EDTA, zdroj [54]



Obrázek 7 NTA, zdroj [54]

Chelatační činidla EDTA, NTA a HEIDA jsou nejúčinnější k potlačení katalytické aktivity přírodně se vyskytujících kovů (Fe, Mn) a proto jsou široce užívané [19], [24]. Přidání chelátorů při in - situ aplikaci vede ke zvýšení stability peroxidu vodíku. Výše zmíněná chelatační činidla jsou obtížně biologicky rozložitelná, mohou se hromadit spolu s dalšími polutanty v sedimentech vodních toků a nádrží.

V experimentálních systémech voda – zemina zvyšuje přidavek chelatačních činidel koncentraci rozpuštěné formy přechodových kovů. Dochází totiž k jejich extrakci z pevné do kapalné fáze. Zároveň však s jejich rostoucí koncentrací v roztoku klesá intenzita katalytického rozkladu peroxidu vodíku – chelatace studovanými činidly EDTA a EDDS tedy snižuje dostupnost kovů pro Fentonovy procesy [65], [44], [43].

Ačkoliv účinnost chelátorů byla detailně zkoumána, potencionální dopad těchto látek na životní prostředí nebyl dosud příliš řešen [7]. Teprve nedávné studie se začaly zabývat dopady a hledání tzv. „green“ stabilizátorů peroxidu vodíku [19]. Většina chelátorů je špatně biodegradabilní (např. EDTA), některé mají špatný dopad na zdraví (např. NTA), které je dokonce karcinogenní. Jako environmentálně přijatelné chelatační činidlo bylo stanoveno EDDS, který je snadno biodegradabilní, neztrácí účinnost pro přechodné kovy v přítomnosti vápenatých iontů a je navrženo jako alternativa k dříve používaným EDTA a NTA pro různé kolektory [19], [20]. EDDS je blízký isomer k EDTA [31]. Při testech promývání zeminy ex-situ kontaminované těžkými kovy mělo EDDS lepší účinnost extrakce v porovnání s NTA a EDTA [20].

2.2.6. Kombinované účinky Fentonova činidla v sanačním procesu

Poslední dobou je v USA, kde se ISCO hodně používá, trend tzv. předčištění. Nejprve se na bio – vzdorující kontaminanty použije předčištění za pomoci Fentonova činidla a následně může nastoupit proces bioremediace. Fentonovo činidlo způsobí desorpci kontaminantů, zvýší rozpustnost DNAPL a převede ji na kontaminanty, které jsou „stravitelnější“ pro mikrobiální metabolismus [7]. Mnohem dříve než tzv. předčištění se používal stabilizovaný peroxid vodíku jako zdroj kyslíku pro bioremediaci horninového prostředí.

Toxicita peroxidu vodíku pro mikroorganismy

Důvod vysoké toxicity peroxidu vodíku nebyl dosud objasněn, ale pravděpodobně souvisí s odlišnou katalytickou aktivitou hmoty přítomné v horninovém

prostředí. Ohodnocení toxicity Fentonova činidla na mikroorganismy bylo reportováno v článku [50], kde dokumentují toxicitu Fentonova činidla na *Xanthobacter flavus*. Toxicita je nejspíše způsobena hydroxylovými radikály a dalšími reaktivními částicemi kyslíku. Watts a kolektiv [51] objasnili toxicitu reaktivních kyslíkových částic na baktérii *Escheriachia coli (rod proteobakterie)*. Report říká, že peroxid vodíku je nejvíce toxická složka Fentonova činidla. Hydroxylové radikály, superoxidové anionty a ani další reaktivní kyslíkové částice nepředstavují zásadní toxicitu. Pravděpodobně, díky jejich krátké době života, mají minimální potenciál na průnik do buněk, kde by vznikl toxický účinek .

2.3. Kontaminanty

Chemická oxidace je vhodná metoda na široké spektrum kontaminace. Srovnání účinků chemických oxidačních činidel na různé typy kontaminace je zdokumentováno v tabulce 8.

NAPL

NAPL nebo-li volná fáze ne-vodných organických látek, může být přítomna jako nesouvislá akumulace (tzv. reziduální nasycení) nebo jako forma souvislá migrující akumulace (NAPL „bazén“). V soudržných zeminách s vysokým obsahem přírodního organického uhlíku je více jak 80 % organické kontaminace sorbováno nebo přítomno ve formě vodné fáze NAPL [2].

NAPL dělíme dle hustoty, která určuje zda budou plavat na hladině podzemní vody nebo sednou k bázi kolektoru.

- lehčí než voda - LNAPL
- těžší než voda - DNAPL.

Tabulka 7. Obecná použitelnost ISCO, zdroj [2]

Forma výskytu kontaminace	ISCO ?	Pozor
Mobilní NAPL*	Možná, ale náročná	Vysoké dávky oxidantů
Zbytková NAPL*	Ano, ale náročné	Vysoké dávky oxidantů
Vysoké koncentrace v podzemní vodě *	Ano, vhodné	Standardní
Nízké koncentrace v podzemní vodě	Ano, ale není cenově efektivní	Cena určena spotřebou oxidantů a velikostí mraku
<p>*Mobile NAPL – souvislý „bazén“ (bazén) NAPL, zbylá NAPL – nesouvislé kuličky NAPL Vysoké koncentrace v podzemní vodě -- >10 mg/L Nízké koncentrace v podzemní vodě -- < 1 mg/L</p>		

DNAPLs

Husté NAPL reprezentují významný environmentální problém a jsou škodlivé pro zdraví člověka. Rozpouštění DNAPLs je pomalé a tudíž poskytuje dlouhodobý zdroj kontaminace. Tradičně se k remediaci míst s touto problematickou kontaminací používá sanační čerpání, které je však nevyhovující z hlediska délky trvání. Jako alternativní metody se používají metody termické desorbce, které jsou však nákladné, nebo mobilizační metody, které samy o sobě problém neřeší a jsou založeny na volbě vhodného surfaktantu [28], [29].

Akumulace DNAPL se skládá z větších „bazénů“ nebo malých rozptýlených „louží“ kontaminantů typu TCE, PCE nebo tetrachlormethanu. Sorbované kontaminanty DNAPL jsou těžko degradovatelné. Příklad rozkladu DNAPL bylo dokumentováno v U.S. Department of Energy, Savannah River Site (USDOE 1999). Sanovaná oblast byla plocha o rozloze 15 x 15 metrů a obsahovala DNAPL (TCE, PCE). Aplikace probíhala do šesti aplikačních vrtů, dávkoval se peroxid vodíku, Fe^{2+} při sníženém pH na rozsah 4 - 6. Celková hmotnost DNAPL před sanací byla 267 kg, po degradaci bylo bilancováno jen 26 kg [7].

Tabulka 8. Srovnání oxidantů a jejich aplikovatelnost na kontaminace, zdroj [2]

Contaminant	Oxidant																			
	MnO ₄ ⁻				Fenton's (H ₂ O ₂ /Fe)					S ₂ O ₈ ²⁻⁽¹⁾	SO ₄ ⁻ (Activated persulfate) ¹			Ozone				Ozone/H ₂ O ₂ (Peroxone)(2)		
	rating sources																			
	a	b	c	d	a	b	c	d	e	a	a	b	c ³	a	b	c	d	a	b	c
Petroleum hydrocarbons	G ⁴				E ⁴					G/E ⁴	E ⁴			E ⁴						
BTEX		E ⁴	E ⁴	E ⁴		E	E ⁴	E	E			E	E ⁴		E	G ⁴	E		E	E
Benzene	P ⁴	G ⁴	P ⁴		E ⁴		E ⁴		E	G ⁴	G/E ⁴		E ⁴	E ⁴		G ⁴				E
Phenols	G	E	E		E	E	E	E	E	P/G	G/E	E	E		E	E	E	E	E	E
PAHs	G	E	E	E	E	G	G	E	E	G	E	G	G/E	E	G	E	E		G	E
MTBE	G				G	E			E	P/G	E	E		G	E				E	E
tert-butyl alcohol						E			G			E			E				E	G
Chlorinated ethenes	E	E	E	E	E	E	E	E	E	G	E	E	E	E	E		E		E	E
Carbon tetrachloride	P	P	P		P/G	G	P		P	P	P/G		P/E	P/G	P				G	P
Chloroform		P	P			P	P		P				G/E		P				P	P
Methylene chloride			P			G	G		P				G/E		G				G	P
Chlorinated ethanes ⁵	P			P	G/E			P	P	P	G/E			G			P			P
Trichloroethane ⁵		P	P			E	P		P				P/E		P				E	P
Dichloroethane ⁵			P			G	G		P				G/E		G				G	P
Chlorobenzene			P			E	E		E			E	E		E				E	E
CBs	P	P	P	P	P	G	P	P	E	P	P	P	P/E		P	E	P	G	G	E
Energetics (RDX, HMX)	E				E					G	E			E						
Explosives		E	E			E	G					G	G/E		E	E			E	
Pesticides		G	G			P	P		G/E ⁶			G	G/E		P	E			P	G/E ⁶
1,4-dioxane ⁷						E			E			E							E	E

Key: P = poor, G = good, E = excellent. While the different sources used slightly different terminology for rating the amenability, in general, they each used a three-tiered ranking represented here by the P, G, and E terminology.

Legenda k tabulce

Sources a, e: P = poor, G = good, E = excellent

Source b: P: recalcitrant, G = reluctant, E = amenable

Source c: P = recalcitrant, no/low reactivity, G = reluctant, medium reactivity, E = amenable, high reactivity

Source d: P = difficult to treat, E = susceptible

Notes:

1 Persulfate/sulfate radical reactivity studies with 66 organic compounds and isomers under various conditions have been conducted elsewhere (FMC, 2005). (<http://www.envsolutions.fmc.com/Klozur8482/ResourceCenter/tabid/356/Default.aspx>).

2 The reaction between O₃ and H₂O₂ produces ·OH. Therefore, the ratings from source (e) by Fenton's (H₂O₂/Fe) apply equally to the O₃/H₂O₂ (Peroxone) technology.

3 Source (c) rated Fe-catalyzed and heat-catalyzed persulfate separately, the lower rating applies to Fe-activated and the higher rating applies to heat-activated persulfate.

4 Benzene was rated separately from TEX or petroleum hydrocarbons, thus, the BTEX or petroleum hydrocarbons rating excludes benzene.

5 TCA and DCA were rated separately by some sources, the other sources rated chlorinated ethanes as a class of contaminant.

6 A detailed summary of second-order reaction rate constants between pesticides and ·OH is reported in Haag and Yao (1992).

7 Brown et al. (2004) present experimental results indicating that permanganate, Fenton's reagent, persulfate, and ozone are effective in oxidizing 1,4-dioxane.

Sources:

a Sperry, K.L., and J. Cookson, Jr. 2002. In Situ Chemical Oxidation: Design & Implementation. ITRC Presentation to New Jersey Department of Environmental Protection, October 30, 2002. <http://www.state.nj.us/dep/srp/training/sessions/insitu200210c.pdf>

b ITRC. 2005. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, Second Edition. Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group, In Situ Chemical Oxidation Work Team.

c Brown, R.A. 2003. In Situ Chemical Oxidation: Performance, Practice, and Pitfalls. AFCEE Technology Transfer Workshop, February 24-27, 2003, San Antonio, TX.

http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/workshop/postworkshop03/Tuesday/pm/sourcezoneremediation4_brown.pdf

d Siegrist, R.L., M.A. Urynowicz, O.R. West, M.L. Crimi, and K.S. Lowe. 2001. Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate. 367 pp. Battelle Press, Columbus, OH. e Rating based on the second-order reaction rate constants between contaminants and ·OH reported in Buxton et al. (1988) and Haag and Yao (1992): Excellent ($>10^9$ L/mol-s), Good (10^8 - 10^9 L/mol-s), Poor ($<10^8$ L/mol-s).

2.4. Těkavé organické látky

Definice VOCs – UK:

Organické sloučeniny, které jsou přítomné v atmosféře ve formě plynu, ale které za podmínek nižší teploty a nižšího tlaku než je normální stav, jsou ve formě kapalné nebo pevné – takové organické látky, jejichž tenze par nasycených při $T\ 20^{\circ}\text{C}$ je menší než 101,3 kPa a větší než 0,13 kPa.

Definice US EPA:

VOC jsou látky, jejichž tenze nasycených par při 20°C je rovna nebo větší než 0,13 kPa.

VOC se dělí na uhlovodíky alkany, alkeny, aromáty a na deriváty uhlovodíků nejčastěji s obsahem atomů Cl, O, N, S, P - alkoholy, ethery, aldehydy, ketony, kyseliny, estery, aminy, heterocyklické N-sloučeniny.

2.5. Těžké kovy

Aplikací Fentonova činidla dochází téměř vždy k negativnímu efektu – mobilizaci těžkých kovů z pevné do rozpuštěné formy. Proto jsem na toto místo zařadila kapitolu definující těžké kovy, jejich rizikovost, mobilitu a další vlastnosti. V praktické části práce je vyhodnocena míra mobilizace těžkých kovů při pilotní aplikaci Fentonova činidla na lokalitě Farmak Olomouc.

Citace z literatury [40]

Těžké kovy se řadí mezi nejrizikovější znečišťující ovzduší i další složky životního prostředí vzhledem k jejich toxicitě. V Měndělevově periodické tabulce je 115 prvků, z toho se jich 90 vyskytuje v přírodě a z nich je 80 kovů. Dominantním kovem v zemské kůře je hliník. Těžké kovy nemohou být z prostředí odstraněny, ovlivněna může být část environmentálního množství vázaná na antropogenní aktivity. Kovy se dají charakterizovat jako persistentní, nedegradabilní prvky s vysokým bioakumulačním potenciálem.

Škála nebezpečnosti kovů je od nejnebezpečnější rtuti :

$\text{Hg} \gg \text{Cr} \sim \text{V} > \text{Ti} > \text{Mo} \gg \text{Cu} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Ni} \gg \text{Pb} \gg \text{Zn}$

Prvek je **kov**, jestliže počet elektronů jeho nejvyšších zaplňovaných orbitalů je roven nebo je menší než číslo periody, do níž prvek patří. Prvky, které tuto podmínku nesplňují nazýváme **nekovy**. Nekovy ležící v blízkosti uvedené hranice jeví však některé vlastnosti kovů a označují se tedy jako **polokovy**.

Při znečištění prostředí kovy se mluví o skupině těžkých kovů nebo kovů toxických. Těžké kovy jsou definovány měrnou hmotností $> 5000 \text{ kg/m}^3$ nebo také tím, že se jejich soli srážejí se sulfidem sodným za vzniku málo rozpustných sulfidů [40].

Téměř všechny kovy jsou přirozeně obsaženy alespoň ve stopových množstvích ve vodách, a to v závislosti na geologických podmínkách. Větší výskyt kovů můžeme očekávat v oblasti nalezišť železných rud a v oblastech s vulkanickou činností, některé koncentrace kovů se pak pohybují v jednotkách, desítkách a dokonce i stovkách $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Antropogenní zdroje kovů jsou odpadní vody z těžby a zpracování rud, hutí, válcoven, povrchových úpraven kovů, fotografického, textilního a kožedělného průmyslu. Atmosférické vody mohou být znečištěné exhalacemi ze spalování fosilních paliv a výfukovými plyny motorových vozidel (Hg, Pb, Zn, Cd, As, Se). Zdrojem kovů (Fe, Mn, Zn, Cu) mohou být materiály použité na potrubní rozvody [40].

Výskyt kovů

- rozpuštěné - komplexy s anorganickými nebo organickými ligandy.
Z organických látek přicházejí v úvahu huminové látky a aminokyseliny
- nerozpuštěné - adsorbované na tuhých látkách

Bilance celkové koncentrace kovů:

$$C(M_{\text{celk}}) = C(M_{\text{rozp}}) + C(M_{\text{nerozp}}) = c(M_{\text{rozp}}) + c(M_{\text{sraz}}) + c(M_{\text{ads}}) + c(M_{\text{biomas}})$$

Obsah kovů ve vodách je ovlivněn nejenom chemickými, ale jak se zdá, především fyzikálně-chemickými procesy (adsorpcí). Změny v koncentraci kovů ve vodě závisí na imobilizačních a remobilizačních procesech, kterými se buď kovy váží do tuhých fází, nebo se z nich naopak uvolňují.

Imobilizační procesy:

- alkalizace vody a s tím spojené srážení kovů jako hydratovaných oxidů, uhličitánů nebo sulfidů
- oxidace
- adsorpce na tuhých fázích
- inkorporace do biomasy

Remobilizační procesy

- rozpuštění málo rozpustných sloučenin kovů při poklesu hodnot pH
- redukce (málo rozpustné sloučeniny kovů v redukované formě jsou zpravidla rozpustnější než obdobné sloučeniny v oxidované formě). Dojde-li však, za anaerobních podmínek na rozhraní voda-sediment k redukci síranů na sulfidy, pak se tvoří velmi málo rozpustné sulfidy kovů, které naopak kovy imobilizují.
- komplexace (komplexotvorné látky přírodního nebo antropogenního původu zabráňují vylučování málo rozpustných sloučenin),
- desorpce (kovy se sorbují spíše na málo rozpustných sloučeninách kovů ve vyšším oxidačním stupni, proto se po jejich redukci ve zvýšené míře uplatňuje desorpce),
- uvolňování z odumřelé biomasy

V důsledku adsorpce se kovy hromadí v sedimentech, ze kterých mohou být zpětně remobilizovány do kapalné fáze. Možnost remobilizace kovů ze sedimentů může mít rozhodující vliv na změny v koncentraci kovů v kapalné fázi [40].

Vlastnosti

S výjimkou alkalických kovů a vápníku a hořčíku nelze udržet ve vodách vysoké koncentrace kovů, protože podléhají hydrolyze za vzniku málo rozpustných hydratovaných oxidů a mohou se dále podle celkového složení vylučovat jako málo rozpustné uhličitany, fosforečnany a sulfidy. Kovy se nacházejí ve vodách v koncentracích pod $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. V málo mineralizovaných a organicky neznečištěných vodách se koncentrace pohybují v desítkách až stovkách $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Vyšší koncentrace kovů lze najít jen za přítomnosti komplexotvorných látek (např. huminových) ve vodách.

Avšak i tyto nízké koncentrace kovů mohou být závažných znečištěním vzhledem k jejich toxicitě.

Většina kovů má komplexační schopnosti. Komplexní formy výskytu se z chemického, fyzikálně-chemického a biologického hlediska chovají rozdílně od jednoduchých iontů. Komplexní formy mají různou toxicitu, migrují různou rychlostí v závislosti na svém náboji a velikosti molekuly a srážecími a oxidačními procesy je lze z vody odstranit obtížněji. Ukazuje se, že na remobilizaci a migraci kovů v podzemních a povrchových vodách se významně podílejí, kromě huminových látek, bakteriální extracelulární polymery, které mají rovněž komplexační vlastnosti. Prokázáno pro Cd a Pb [55].

Kovy mohou podléhat i biochemickým transformacím, z nichž některé mají detoxikační charakter. Mezi biochemické transformace kovů patří i oxidace Fe^{2+} a Mn^{2+} železitými a manganovými bakteriemi, která vede k vylučování málo rozpustných hydratovaných oxidů hromadících se v uvedených baktériích. Některé bakterie jsou schopné oxidovat Fe^{2+} i v relativně silně kyselém prostředí důlních vod s hodnotou pH okolo 2 (*thiobacillus ferrooxidans*).

Některé kovy působí katalyticky (Fe^{2+} a Mn^{2+}) na chemické reakce probíhající ve vodě.

Mezi toxické kovy vyskytující se ve vodách, patří zejména Hg, Cd, Pb, As, Se, Cr, Ni aj.. Z hlediska toxicity má prioritní význam rtuť, kadmium, olovo, arsen. U člověka mohou toxické kovy být příčinou akutních nebo chronických onemocnění.

Toxicita kovů

Toxicky působí zejména prvky s velkou afinitou k vazbě s aminoskupinami, iminoskupinami a thiolovými skupinami a dále prvky tvořící snadno cheláty s organickými látkami v buňkách. U silně toxických prvků nebývají orbitály zcela obsazeny. Toxicita souvisí s postavením kovů v periodické soustavě a jejich elektronegativitou.

Toxicita kovů závisí na hodnotě T, pH a celkovému složení vody. Toxicky působí především jednoduché iontové formy. Anorganické a organické komplexy jsou zpravidla méně toxické [25 - 28]. Rychlost transportu kovů do buněk závisí především na koncentraci jednoduchých iontových forem, nikoliv na celkové koncentraci kovu. Proto se toxicita ve velmi mineralizovaných vodách nebo organicky znečištěných vodách snižuje v důsledku tvorby různých komplexních forem. Toxicita kovů, polokovů

se v některých případech výrazně mění s jejich oxidačním stupněm (Cr^{6+} , As^{3+} jsou toxičtější než Cr^{3+} a As^5).

U směsí kovů se mohou účinky sčítat, v mnohých případech se však zesilují (synergismus) nebo naopak zeslabují (antagonismus). Směsi kovů $\text{Cd}+\text{Zn}$, $\text{Ni}+\text{Zn}$, $\text{Hg}+\text{Cu}$ se jednotlivé složky projevují toxičtěji. Zesilující účinky mohou být určitým problémem při limitování přípustných koncentrací kovů ve vodách.

Jednou z významných negativních vlastností mnohých kovů je jejich značná schopnost hromadit se v sedimentech a ve vodní flóře a fauně (biosorpce – zachování složky neživou biomasou mikroorganismů, a bioakumulace – zachycování složky živými organismy, sorpcí na jejich povrch a inkorporací dovnitř buňky, bioakumulace > biosorpce).

Konec citace z literatury [40]

Kritéria znečištění podzemní vody těžkými kovy [Tabulka 13] upravuje metodický pokyn Ministerstva životního prostředí ze dne 31.7.1996. Na lokalitě jsou dány ještě limity České inspekce životního prostředí. Tyto limity jsou nepatrně vyšší než limity MŽP z roku 1996.

3. Praktická část

V praktické části je nejprve představena zájmová lokalita (kap. 3.1), na které byl realizován pilotní test in – situ chemické oxidace za pomoci Fentonova činidla včetně popisu dosud prováděných sanačních prací a charakteristiky dominantních polutantů. V další kapitole 3.2 je popis používaných analytických metod a metodických postupů. Kapitola 3.3 popisuje realizované laboratorní testy a terénní aplikaci Fentonova činidla, spolu s vyhodnocením dosažených výsledků a jejich diskusí.

3.1. Zájmová lokalita Farmak

Společnost Farmak, a.s., je chemicko – farmaceutická společnost, která se zaměřuje na vývoj, výrobu léčivých látek, chemických specialit a meziproduktů a dezinfekčních prostředků. Tato česká firma je na trhu od roku 1934 se sídlem v Olomouci. Je součástí CHOPAV Kvartér řeky Moravy. Východní hranice areálu je hranicí PHO 2.stupně vnějšího vodního zdroje Černovír.

Znečištění je vázáno na kvartérní hydrogeologický kolektor tvořený vrstvou fluvialních písčitých štěrků s průlinovou propustností. Báze kolektoru se pohybuje v nadmořské výšce 205 až 207 m s několika lokálními depresiemi a elevacemi. Zvodeň lze charakterizovat jako freatickou s přímou vazbou na hladinu řeky Moravy. V roce 2004 byla hladina podzemní vody volná a pohybovala se v úrovni 209,2 až 211,5 m n.m. Dotace kolektoru vodou se děje z poříční vody, v případě lokality z místa soutoku řeky Moravy a Trudovického potoka, dále infiltrací srážkových vod na přilehlém povodí. Koryto řeky Moravy má v prostoru kde se areál nachází po většinu roku drenážní funkci, pouze na jaře dochází k dotaci kolektoru. Čerpacími zkouškami byl ověřen koeficient filtrace v rozmezí 5.0×10^{-4} až 3×10^{-3} m/s. Spadá tedy do prostředí dosti silně až silně propustné, III. až II. Třídy propustnosti (hodnocení dle J. Jetela 1973). Hydrogeologické poměry na lokalitě jsou ovlivněny vybudovanou podzemní těsnicí stěnou kolem areálu firmy Farmak, s tím že směrem k řece Moravě je tato stěna otevřena. Jejím účelem je zabránit pronikání kontaminovaných podzemních vod z prostoru areálu směrem k jímacímu území Černovír. Tato podzemní těsnicí stěna tvoří hydraulickou bariéru ve směru přirozeného proudění podzemních vod, tj. ve směru od propustnější segmenty uvnitř sedimentačního profilu, přičemž její přímou komunikaci s kvarterním kolektorem lze zcela vyloučit. Stropní izolátor tvoří fluvialní jemnozrnné

zeminy (jíly). Tato vrstva je v prostoru areálu Farmak místy nahrazena antropogenními navážkami [57].

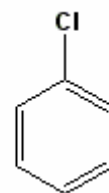
Mezi dominantní polutanty na lokalitě Farmak Olomouc se řadí toluen, chlorbenzen a dále pak v menší míře jsou zastoupeny benzen, chlorované ethyleny a krezoly. Na částech lokality Farmak se v roce 2006 vyskytovali amonné ionty a to v 80 mg/l ve vrtu FAR – 2 v roce 2004 to bylo 124 mg/l. Benzen ve stovkách µg/l, Chlorbenzen v 100 000 µg/l, VCE, DCE, TCE, PCE (CIU) v 10 000 µg/nejvíce TCE a PCE., krezoly (para, orto, meta), které nepřekročili však limit ČIŽP, který je 100 µg/l.

3.1.1. Chlorbenzen

Vzorec:

Skupina látek : Chlorované organické uhlovodíky

Sumární vzorek C_6H_5Cl



Toxicita: Chlorbenzen je toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.

Chlorbenzen je nebezpečná, závadná látka, řadíme jej do skupiny aromatických uhlovodíků, má vysoký toxický potenciál pro vodné prostředí a je těkavý. Přirozeně se v životním prostředí nevyskytuje, zdrojem chlorbenzenu v odpadních vodách bývá chemický průmysl, do atmosféry se dostává vlivem lidské činnosti. Používá se jako průmyslové rozpouštědlo při výrobě adhesi, barviv, nátěrů, vosků a farmaceutických výrobků a jako rozpouštědlo pro pesticidy. Dále se používá v textilním průmyslu a v čistírnách oděvů.

Jeho biodegradace je možná, protože velký počet bakterií a plísní v prostředí je schopných chlorbenzen degradovat a mineralizovat, ovšem tento proces je ve vodě a půdě velice pomalý. Biodegradace vyrobí produkty typu 2 a 4 chlorfenoly. Biotická degradace je také možná, protože chlorbenzen absorbuje světlo v rozsahu 290 – 310 nm. Rychlost biodegradace ve vodě je závislá na přizpůsobení se mikrobiální flóry chemikáliím tohoto typu. Často nám zůstává v sedimentu, kde se adsorbuje. V atmosféře reaguje s hydroxylovými radikály, poločas rozpadu je 9 dní a vznikají

chlorfenoly. Ve znečištěném vzduchu reaguje s oxidy, vznikají tak chlornitrobenzen a chlornitrofenol. Oxidace hydroxylovými radikály a oxidy dusíky v případě smogové situace je relativně rychlá. Reakční produkty jsou chlorfenoly, nitrochlorfenoly a m-chlornitrobenzen [52].

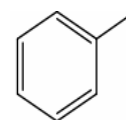
3.1.2. Toluén

Vzorec:

Skupina látek : Těkavé organické látky (aj. VOC)

Sumární vzorek C_7H_8

Toxicita:



Toluen je nebezpečná závadná látka, spadající do skupiny aromatických uhlovodíků, mající vysoký toxický potenciál pro vodní prostředí. Toluen řadíme do skupiny uhlovodíků benzenové řady jako je benzen, toluen, ethylbenzen, xylén (BTEX).

Toluen je schopný již v nepatrné koncentraci ovlivnit proces samočištění toku. Hydrolyza probíhá v kyselém a neutrálním prostředí pomalu, zrychluje se s pH vyšším než 11. Při pokojové teplotě je těkavý a hořlavý. Může se rozpouštět v tucích a organických rozpouštědlech. Toluen se přirozeně vyskytuje v ropě, benzín obsahuje od 5 do 7 procent toluenu.

Většina toluenu je uvolňována do vzduchu. Ve formě mokré atmosférické depozice se může v malém množství dostávat do vody a půdy. Toluen je naštěstí jen slabě rozpustný ve vodě. V půdě se často rychle odpaří a zbylá část se uvolní do podzemních vod či se vlivem mikrobiální aktivity přemění na jiné látky. Toluen rozpuštěný ve vodě odtéká, nebo je rozložen mikroorganismy. V atmosféře se přeměňuje na jiné látky. Jako těkavá látka se účastní vzniku fotochemického smogu.

Zdrojem znečištění mohou být odpadní vody z mnoha odvětví průmyslu (Chemický – nitrace fenolu, destilace uhlénoho dehtu, strojírenský - rozpouštědla, zpracování plastických hmot, gumárenský, výroba laků). Nejvíce se Toluen dostává do prostředí z benzínu, uvolňuje se během jeho výroby, transportu a spalování. Do prostředí se toluen může dostat únikem ze zásobních tanků a ze skládek odpadů [52].

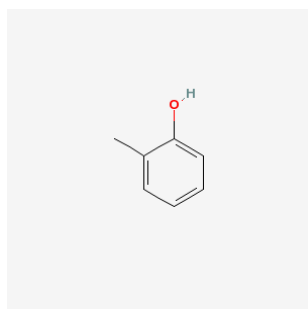
Legislativa - Toluen, Chlorbenzen

Legislativní nástroj ES upravující vypouštění chlorbenzenu a toluenu do vodního prostředí se řídí dle Směrnice Rady 76/464/EHS o znečištění způsobeném určitými nebezpečnými látkami vypouštěnými do vodního prostředí. Legislativa v ČR upravující zastoupení chlorbenzenu a toluenu ve vodním prostředí se řídí nařízením vlády č. 61/2003 Sb.,[52]. Chlorbenzen patří do tzv. Seznamu II látek, do tohoto seznamu patří látky, které mají zhoubný účinek na vodní prostředí a nejsou pro něj určeny mezní hodnoty pro odpadní a povrchové vody. Chlorbenzen i Toluen je v zákoně č. 254/2001 Sb., o vodách, v platném znění uveden jako nebezpečná závadná látka (skupina látek organohalogenové sloučeniny a látky).

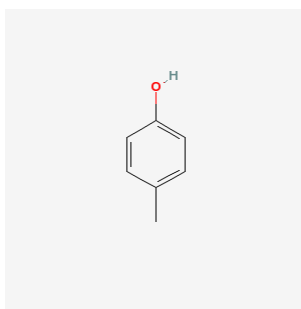
3.1.3. Kresoly

Kresoly se řadí mezi organické sloučeniny, někdy se používá jiný název hydroxytoluen nebo methylfenol. Molekula krezolů je tvořena benzenovým jádrem, na které se váže methylová a hydroxylová skupina, podle vzájemné polohy rozlišujeme o-kresol (1,2), m-kresol (1,3), p-kresol (1,4). Krezoly jsou bezbarvá krystalická látka, za normálních podmínek se vyskytují v pevné nebo kapalné formě.

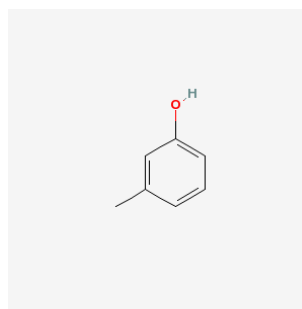
- m – kresol (3 –methylfenol, 3-hydroxy-1-methylbenzen) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
- p – presol (4-methylfeno,4-hydroxy-1-methylbenzen) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
- o– kresol (2-methylfeno, 2-hydroxy-1-methylbenzen) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$



Obrázek 8. o – kresol, zdroj [54]



Obrázek 9. p – kresol, zdroj [54]



Obrázek 10. m – kresol, zdroj [54]

3.1.4. Sanační práce

Areál společnosti Farmak a.s. má rozlohu 800 x 1000 m. Z východní a severní strany je kolem areálu podzemní těsnicí milánská stěna. Od roku 2004 probíhají sanační práce, které nejprve obsahovaly odstranění stavebních objektů, které byly znečištěny (budovy, jímky, chemická kanalizace a odbagrování zeminy z nesaturované zóny). V roce 2007 začalo sanační čerpání kontaminované podzemní vody (+ zčerpávání LNAPL) a venting. Čerpaná podzemní voda je vyčištěna stripováním a zasakována zpět do horninového prostředí nebo vypouštěna do řeky Moravy. O sanaci areálu se stará sdružení „SANACE FARMAKU OLOMOUC“.

Současně se zahájením sanačního čerpání na lokalitě bylo rozhodnuto prověřit potenciál pokročilých sanačních in - situ technologií. Technickou univerzitou v Liberci byly provedeny vsádkové laboratorní testy (voda + zemina), které vyloučily možnost aplikace manganistanu a nZVI na lokalitě kvůli nedostatečné rychlosti a účinnosti odbourávání kontaminace. Persulfát dokázal degradovat kontaminaci a byl navržen pro pilotní test. Klasické Fentonovo činidlo a modifikovaná Fentonova reakce (Fe^{2+} chelatovné kyselinou citronovou) rovněž prokázaly úspěšnou degradaci kontaminace. Pro pilotní test bylo navrženo modifikované Fentonovo činidlo, jelikož nedochází k tak vysoké mobilizaci těžkých kovů (pokles pH není tak výrazný jako u klasického Fentonova činidla). Test Fentonova činidla byl původně zamýšlen v jiné části areálu, kde byla za tímto účelem vybudována hustější síť pozorovacích vrtů. V této oblasti díky sanačnímu čerpání výrazně poklesla kontaminace na hodnoty blízké sanačním limitům, a tak pro pilotní test bylo zvoleno masivněji kontaminované místo v jižní části areálu, kde byl jeden aplikační vrt s třemi pozorovacími vrty (do 7 metrů) ve směru proudění podzemní vody (viz obr. 12). Místní koncentrace toluenu a chlorbenzenu byla v řádu deseti až sta tisíců $\mu\text{g/l}$. Před pilotním testem byla provedena nálevová zkouška, která pravděpodobně uvolnila z jílové „kapsy“ LNAPL, která byla ihned zčerpávána (celkem 300 litrů). Bylo dost pravděpodobné, že by se během aplikace Fentonova činidla mohl zasakovaný roztok peroxidu dostat do kontaktu s LNAPL. Z důvodu této skutečnosti byly provedeny dodatečné laboratorní testy, které měly ověřit chování LNAPL z hlediska chystané pilotní aplikace (vývoj teploty, složení LNAPL, chování při extrémních koncentracích). O výsledcích těchto testů referuje kapitola 3.3.1.

3.2. Analytická instrumentace, software a metodiky

V průběhu řešení problematiky aplikace Fentonova činidla na lokalitě Farmak Olomouc byly využity následující analytické přístroje a metodické postupy.

3.2.1. Chromatografie

Chromatografie je metoda sloužící k analýze a separaci složitých směsí, která se uplatňuje ve všech vědních oborech. Slovo chromatografie pochází z řeckého slova chroma = barva, což odkazuje na původní využití této metody pro separaci směsí rostlinných barviv. První tuto metodu pojmenoval ruský biochemik, fyziolog M.S. Cvet.

Chromatografie je fyzikálně chemická metoda pro separaci a analýzu směsí látek, jejímž základním principem je rozdělování složek směsi mezi ***mobilní*** a ***stacionární fázi***. Mobilní fáze je ta, která se v systému pohybuje a může jí být kapalina nebo plyn. Podle typu nosiče se pak chromatografie nazývá. Stacionární fáze je v systému fází nepohyblivou. Stacionární fází může být pevná látka nebo film kapaliny ukotvený na pevné látce.

Dělení chromatografických metod se provádí dle různých specifikací jako je povaha mobilní fáze (může jí být kapalina/plyn), způsob provedení v koloně (na koloně, plošné uspořádání), princip separace (rozpuštění, adsorpce, iontová výměna) atd.

3.2.1.1. Plynová chromatografie (GC)

Používá se zkratka GC – gas chromatography. Mobilní fáze je tvořena plynem, stacionární fáze může být buď kapalina nebo pevná látka.



Obrázek 11. GC Varian 2200 s hmotnostním detektorem 2000 Mass Spec.

Části plynového chromatografu jsou: regulátor průtoku nosného plynu, nástřikový port, separační kolona, termostat a detektor.

Nosný plyn slouží jako transportní médium pro plynou směs, která je analyzována. Nosný plyn neinteraguje se stacionární fází ani s analyzovanou směsí. Jako nosné plyny se používají helium, argon, oxid uhličitý, N₂, H₂. Regulátor plynu udržuje konstantní průtokové rychlosti (či konstantní tlak) nosného plynu v separační koloně během analýzy. Nástřikový port je místo injektáže vzorku do chromatografu a do separační kolony. Nástřik lze provádět buďto ručně nebo automaticky. Objem injektovaného množství se pohybuje okolo 1 µl v případě přímého nástřiku nebo řádově stovky µl při analýze headspace, injektovaná část může být jak kapalina tak i plyn. Pro kapalně vzorky se musí nástřikový port zahřát na dostatečně vysokou teplotu, aby došlo k okamžitému převedení vzorku do plynného stavu. Po injektáži je vzorek transportován přes kolonu, kde dochází k separaci na jednotlivé složky. Kolona patří mezi nejdůležitější část plynového chromatografu. Nyní se používá převážně tzv. kapilární kolona, která je tvořena kapilárou z tavného křemene, jež je zvenčí potažená filmem polymeru, který ji má za úkol chránit před mechanickým defektem. Délka kapiláry je v rozmezí 10 až 100 metrů, vnitřní průměr bývá mezi 0,1 – 1,0 mm, obvykle se nejvíce používá 0,25 mm. Vnitřní stěna kapiláry je pokryta filmem, typicky o tloušťce 0,20 – 0,25 µm, jež je vlastní stacionární fází. Zpravidla se jedná o polyethylenglykoly, polypropylenglykoly, polyethylenglykoladipáty, methylpolysiloxany atd.. Vlastnosti látky, jež tvoří film (především polarita), zásadně rozhodují o tom, jaké směsi je možno na dané koloně separovat. Detektory u GC se liší principem funkce, konstrukcí, selektivitou, citlivostí, mezí detekce a lineárním dynamickým rozsahem. Za univerzální detektor v GC je považován *plamenově ionizační detektor – FID* a *hmotnostní spektrometr* jež má lepší mez detekce a lze jej používat přímo pro identifikace látek [56].

MS – hmotnostní spektrometrie je fyzikálně chemická metoda pro stanovení hmotnosti atomů, molekul a jejich částic po převedení na kladně a záporně nabitě ionty.

3.2.1.2. Použité chromatografické metody

Při zpracování této diplomové práce byl využit instrument GC/MS Varian Saturn 2200 (laboratoř ARTEC) pro stanovení koncentrací chlorbenzenu a toluenu při laboratorních i terénních testech (viz níže - metoda headspace). Tento instrument byl rovněž využit pro screening případných produktů a meziproduktů oxidace. Jelikož

těmito látkami mohou být méně těkavé látky nepřecházející do prostoru headspace, byly vzorky podzemní vody extrahovány do n-hexanu a ethylacetátu (3 ml vzorku + 2 ml extrakčního činidla, týdenní extrakce s ručním protřepáním několikrát denně). Takto získané extrakty byly po přidavku vysoušedla (CaCl_2) měřeny kapalným nástřikem (viz níže – metoda kapalný nástřik). Propanol + methanol byly stanovovány dle EPA 8015b v laboratoři DB Paskov.

Měření koncentrací chlorbenzenu a toluenu ve vodě probíhalo metodou „headspace“ Vialka se vzorkem byla agitována 5 minut při teplotě 80 °C. Poté bylo 250 μl vzorku z prostoru headspace nastříknuto do kolony VF 624. Teplotní režim kolonové pece je zobrazen v tabulce 9. Teplotní režim kolony pro měření vzorků s kapalným nástřikem je uveden v tabulce [10].

Identifikace látek byla potvrzena knihovnou hmotnostních spekter NIST, kvantifikace jejich obsahu ve vzorcích proběhla standardně pomocí kalibračních vzorků. Statistické parametry metody (viz tab. 14) byly vypočítány na základě opakovaného měření deseti totožných vzorků. Metoda headspace byla v manuálním režimu použita i pro stanovení koncentrací chlorbenzenu a toluenu ve vzdušnině (kap. 3.3.1.2).

Tabulka 9. Teplotní režim kolonové pece – metoda headspace

T [°C]	Rychlost [C/min]	Zdržení [min.]	Celkový čas v koloně [min.]
27		2.00	2.00
70	15	0.27	5.14
100	25	0.00	6.43
200	60	8.00	16.00

Tabulka 10. Teplotní režim kolonové pece – kapalný nástřik

T [°C]	Rychlost [C/min]	Zdržení [min.]	Celkový čas v koloně [min.]
30		1	1
120	10	0	10
220	10	5	25

Metoda kapalného nástřiku byla použita jakožto metoda screeningová pro identifikaci látek pomocí knihovny NIST, kalibrace a kvantifikace koncentrací prováděna nebyla.

3.2.2. ICP OES

Stanovení těžkých kovů proběhlo na ICP – OES Perkin Elmer Optima 2100 DV (laboratoř ARTEC).

Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES) je analytická metoda ke stanovení obsahu významných i stopových koncentrací prvků v analyzovaném vzorku. ICP - OES umožňuje analyzovat téměř všechny prvky periodické tabulky, které se převádí do roztoku s citlivostí od jednotek až po stovky ppm [53].

Princip ICP OES

Roztok analytického vzorku je zmlžen a vzniklá mlha je proudem argonu vedena do hořáku, ve kterém je za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 6000 – 10000 K.

Rozpouštědlo se odpaří a zanikají chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. Energie v plazmatu je dostatečná k tomu, aby došlo k excitaci přítomných atomů na vyšší energetické hladiny. Protože excitovaný stav atomu je nestabilní, vrací se vybuzené elektrony zpět na původní energetickou hladinu a přitom emitují světlo o přesně definované vlnové délce, určené energetickým rozdílem obou hladin.

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

kde:

ΔE ... energetický rozdíl hladin elektronu v atomu

h ... Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s)

ν ... frekvence světelného vlnění

c ... rychlost světla ve vakuu

λ ... vlnová délka světla

Emitované světlo je vyvedeno na výkonný monochromátor, který rozdělí zachycené světelné záření podle jeho vlnových délek a fotony tohoto rozděleného světla dopadají na detektor, který převádí intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál. Intenzita signálu odpovídá množství prvku, přítomného v analyzovaném roztoku.

3.2.3. Fyzikálně chemické parametry

Fyzikálně chemické parametry (pH, Eh, teplota, vodivost) byly v laboratoři měřeny přístrojem WTW Multi 350i. V terénu byly kromě tohoto WTW přístroje

použity také datalogery Geomon, umožňující rovněž měření úrovně hladiny podzemní vody ve vrtu a kontinuální sběr dat po dobu několika týdnů.

3.2.4. Složení půdního vzduchu

Složení půdního vzduchu, konkrétně obsah oxidu uhličitého CO₂, kyslíku O₂, metanu CH₄ a ropných uhlovodíků (T.P.) byl měřen v průběhu terénního testu analyzátozem plynů Ecoprobe 5 (Aquatest a.s.).

3.2.5. Metodiky

V této kapitole je stručný popis metodiky odběru vzorků na lokalitě a popis manganometrické metody, která byla použita pro stanovení peroxidu vodíku.

3.2.5.1. Odběr vzorků na lokalitě

Těkavé organické látky byly odebírány do vzorkovnic ze skla o objemu 200 ml. Vzorky pro stanovení těžkých kovů byly filtrovány přes membránový filtr o velikosti pórů 0,45 μm, fixovány 1 ml kyseliny dusičné (HNO₃) a odebírány do PE vzorkovnic o objemu 100 ml. Vzorky byly po dobu transportu do laboratoře uchovávány v chladu v přenosném boxu.

3.2.5.2. Stanovení peroxidu vodíku

Stanovení peroxidu vodíku ve vzorcích (laboratorně i v terénu) bylo prováděno titrací tzv. **manganometrickou metodou**, která je založena na oxidačně redukčních reakcích. Titrace se provádí v kyselém prostředí.

Postup titrace

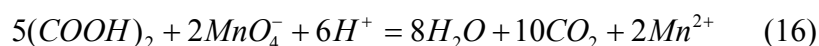
- 0,5 až 10 ml odstředěného filtrovaného vzorku
- 30 ml 2 M H₂SO₄
- 30 ml destilované vody
- titrace 0,02 M KMnO₄



V kyselém prostředí působí ionty MnO₄⁻ jako velice silné oxidovadlo a redukuje se na ionty Mn²⁺. Po první kapce KMnO₄ se roztok pomalu odbarvuje, vznikají oxidy

Mn^{3+} a Mn^{4+} . Při dosažení bodu ekvivalence se titrovaný roztok okamžitě zabarví do lehce fialové barvy [59].

Pro standardizaci roztoků $KMnO_4$ se používá dihydrát kyseliny šťavelové (oxalové) $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (95 mg), s 30 ml destilované vody a 30 ml 2 M H_2SO_4 , ohřátý ve vodní lázni na 80 °C. Ověření titrace je třeba provést opakovaně, minimálně 2 x nebo 3 x a udělat z hodnot průměr.



3.3. Realizované testy

V této kapitole jsou popsány všechny provedené laboratorní testy a rovněž pilotní test Fentonova činidla na lokalitě Farmak Olomouc.

3.3.1. Laboratorní přípravné testy

Laboratorní testy byly realizovány v laboratoři ARTEC. Všechny testy byly prováděny jako vsádkové, s podzemní vodou z lokality Farmak Olomouc. Byl sledován úbytek peroxidu vodíku v závislosti na jeho koncentracích, vývoj teploty, poměr katalyzátorů a peroxidu vodíku. Další testy sledovaly stripování kontaminace z uzavřeného systému z kapalně do plynné formy a chování LNAPL při oxidace Fentonovým činidlem.

3.3.1.1. Rychlost rozkladu H_2O_2 v závislosti na koncentraci katalyzátorů

Výchozí poměr katalyzátorů a peroxidu vodíku hraje při Fentonově procesu velice důležitou roli (kap. 2.2.5.2), jelikož výrazně ovlivňuje rychlost rozkladu peroxidu vodíku. Jak je uvedeno v rešerši v odst. 2.2.5.4., citrát může zvyšovat stabilitu peroxidu vodíku.

Popis experimentu

Test spočíval ve sledování úbytku peroxidu vodíku při různých koncentracích katalyzátorů. Do reakční nádoby byla odměřena kontaminovaná voda z lokality Farmak, nadávkován roztok katalyzátorů síranu železnatého heptahydrátu $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ a kyseliny citrónové bezvodé $C_6H_8O_7$, nakonec byl přidán peroxid vodíku. Úbytek

peroxidu vodíku byl sledován manganometrickou metodou (dle metodiky v kap. 3.2.5.2.)

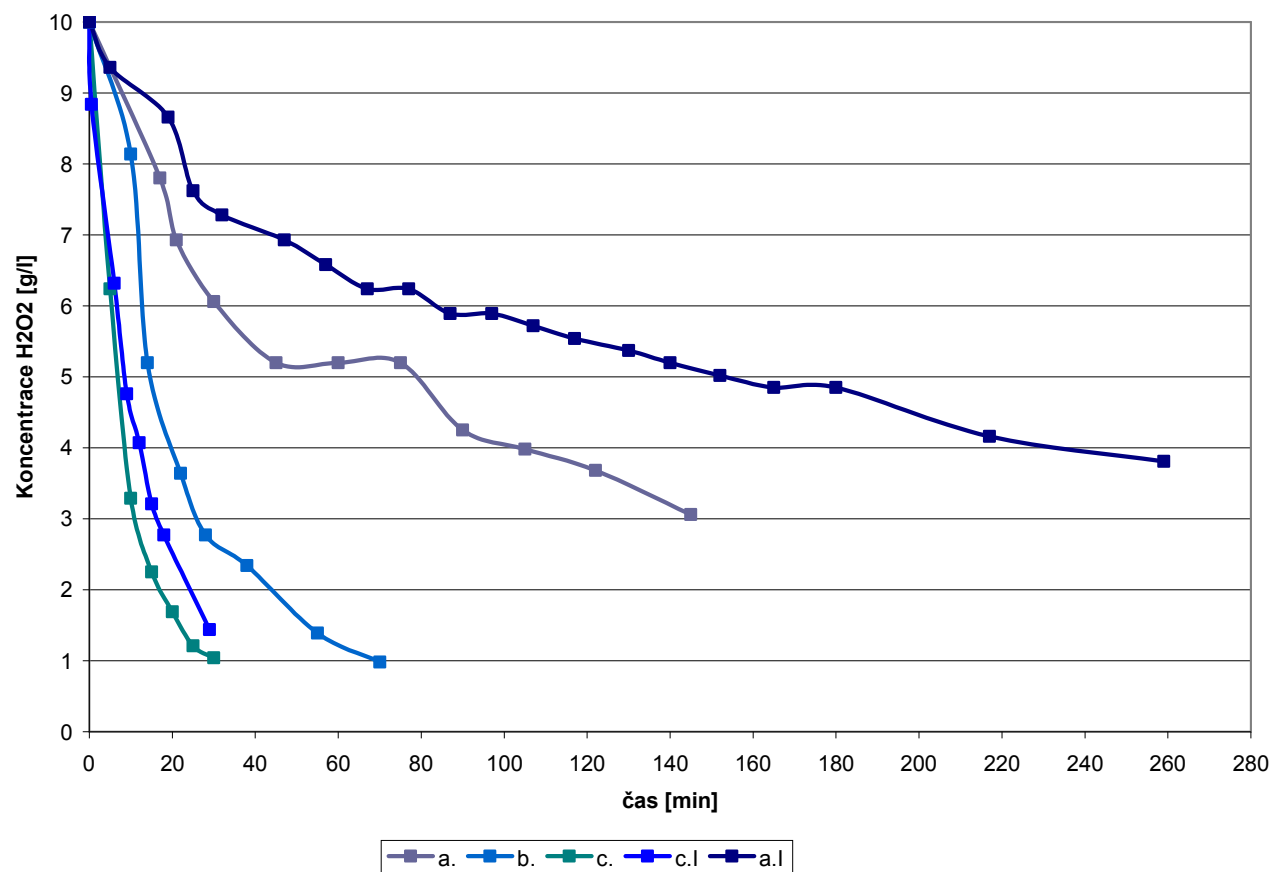
Hmotnostní poměr byl $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 :$

- a. 10 : 0,34 : 0,17 (30 : 1 : 0,5)
- b. 10 : 1,7 : 0,85 (6 : 1 : 0,5)
- c. 10 : 3,4 : 1,7 (3 : 1 : 0,5)

Výsledky a závěr

Byla provedena série testů, ze kterých je zde prezentováno 5 křivek (viz graf 1), kde je sledována kinetika úbytku peroxidu vodíku z 10 g/l na 1 g/l. Pouze v případech a. a aI byl test ukončen již v rozmezí 3 g/l - 4 g/l peroxidu vodíku. V hmotnostním poměru c. dochází k velmi rychlé spotřebě peroxidu vodíku, a to během ½ hodiny, hmotnostní poměr b. nepatrně prodlužuje dobu spotřeby peroxidu vodíku, a to na 75 minut. Hmotnostní poměr a. se projevil jako nejvhodnější při aplikaci v terénu, kde požadujeme, aby se peroxid vodíku dostal co nejdále od aplikačního vrtu. Rozdíl ve vzorcích a., a.I byl ve stáří vody, voda s indexem I. byla starší, to samé platí i pro vodu c.I.

Spotřeba H_2O_2 pro různé dávky Fe^{2+} a citrátu



Graf 1. Titrační křivky pro různé objemy pracovního roztoku a různé podzemní vody

(a., b., c., označují hmotnostní poměr reaktantů, viz popis experimentu ze stránky 55. Index I označuje starší vodu, která byla skladována v lednici.)

3.3.1.2. Test stripování kyslíkem

Stripování nebo-li volatilizace kontaminace má rovněž svou negativní roli při Fentonově procesu, proto další z pokusů spočíval ve sledování transportu látek z kapalně do plynné formy. Byly odzkoušeny reálné kontaminované podzemní vody z několika lokalit s různými látkami (chlorbenzen, toluen, tetrachlormethan, 1,2 DCA), zde jsou prezentovány pouze data z lokality Farmak, tedy stripování chlorbenzenu a toluenu. Látka má relativní tendenci přecházet z vodného prostředí do atmosféry v závislosti na rovnováze mezi tenzí par a rozpustností dané látky ve vodě. O tom, jak moc se bude látka stripovat lze usuzovat z Henryho konstanty K_H . Pokud je Henryho konstanta menší než jedna, je stripování látky prakticky nevýznamné, v rozmezí 1 - 100 stripování je pomalé, v horninovém prostředí dochází spíše k sorpci. V testu zde uváděném se neměly kontaminanty na co sorbovat, jelikož byl test prováděn pouze s vodou. Jestliže je Henryho konstanta > 100 , dochází k rychlému stripování kontaminantu z vody do plynné fáze (např. CIU s krátkým řetězcem).

Popis experimentu

Vsádkový test byl koncipován jako uzavřený systém, kde do láhve dle Woulfa byla odlita kontaminovaná podzemní voda z lokality Farmak, poměr peroxidu vodíku a katalyzátoru byl v poměru a (viz. kap. 3.3.1.1), celkový objem v láhvi byl 0,5 litru. Reakční nádoba byla utěsněna a teflonovými hadicemi o průměru 5 mm napojena na teflonový vak o objemu 1 litru. Vaky byly měněny v případě, že jejich objem byl zcela zaplněn nebo v případě, že reakce již neprobíhala. Stanovení obsahu kontaminace ve vzdušnině i ve vodě probíhalo na GC/MS.

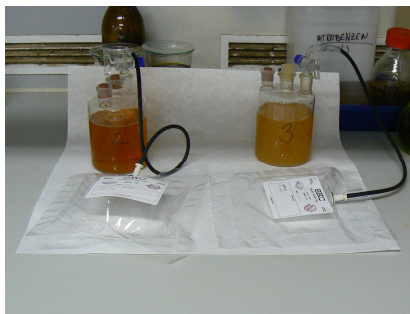


Foto 1. Desing experimentu stripování

Výsledky a závěr

Celkově bylo degradováno 99 % kontaminace v obou zkoumaných poměrech. Kontaminace byla odstraněna za pomoci Fentonova činidla, dle analýzy vzdušiny v teflonových vacích docházelo k minimálnímu stripování kontaminace z kapalně do plynné formy, což odpovídá Henryho konstantám, pro chlorbenzen je rovna 0,32 a pro toluen je rovna 0,66. Celková bilance kontaminace je uvedena v tabulce 10.

Tabulka 10. Procentuální odbourání Fentonovým činidlem

Hmotnost polutantu (mg) ve vodě na počátku:		Chlorbenzen	Toluen
	B	7,380	11,498
	A	7,380	11,498
ve vzduchu suma:	B	0,011	0,037
	A	0,012	0,086
ve vodě na konci:	B	0,001	0,001
	A	--	0,001
odbouráno Fentonem:	B	7,368	11,459
	A	7,368	11,411
odbouráno Fentonem (%):	A	99,841	99,669
	D	99,840	99,248

3.3.1.3. Sledování 5, 4 a 3 % H₂O₂

Spolu s vyššími výchozími koncentracemi peroxidu vodíku narůstá maximální dosažená teplota. Realizovaný test byl prováděn s cílem stanovit teploty, kterých můžeme bezpečně dosáhnout v laboratorních podmínkách na podzemní vodě z Farmaku.

Popis experimentu

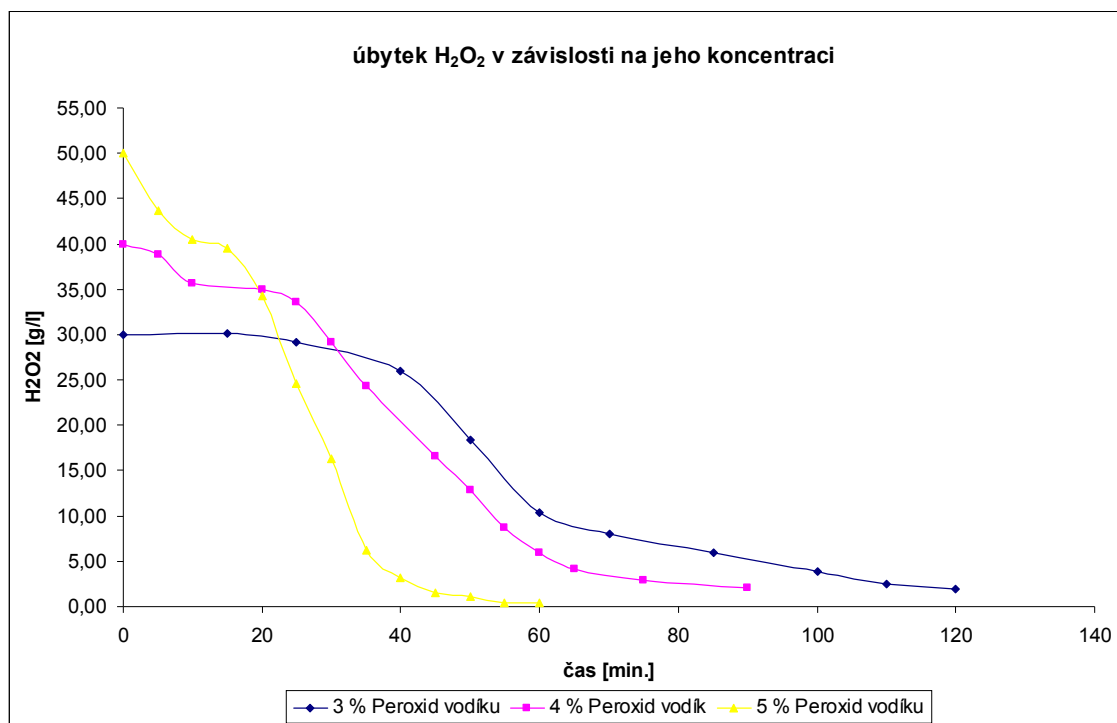
Do reakční nádoby byla nadávkována kontaminovaná voda, roztok katalyzátorů (směs síranu železnatého heptahydrátu a kyseliny citrónové bezvodé) a nakonec přidán peroxid vodíku. Test byl proveden se třemi koncentracemi peroxidu vodíku 5 %, 4 % a 3 %, dávkované objemy a poměr jsou uvedeny v tabulce 10. Měření pH, T bylo kontinuálně měřeno za pomoci WTW 350i, stanovení úbytku peroxidu vodíku bylo provedeno manganometrickou metodou (viz kap. 3.2.5.2).

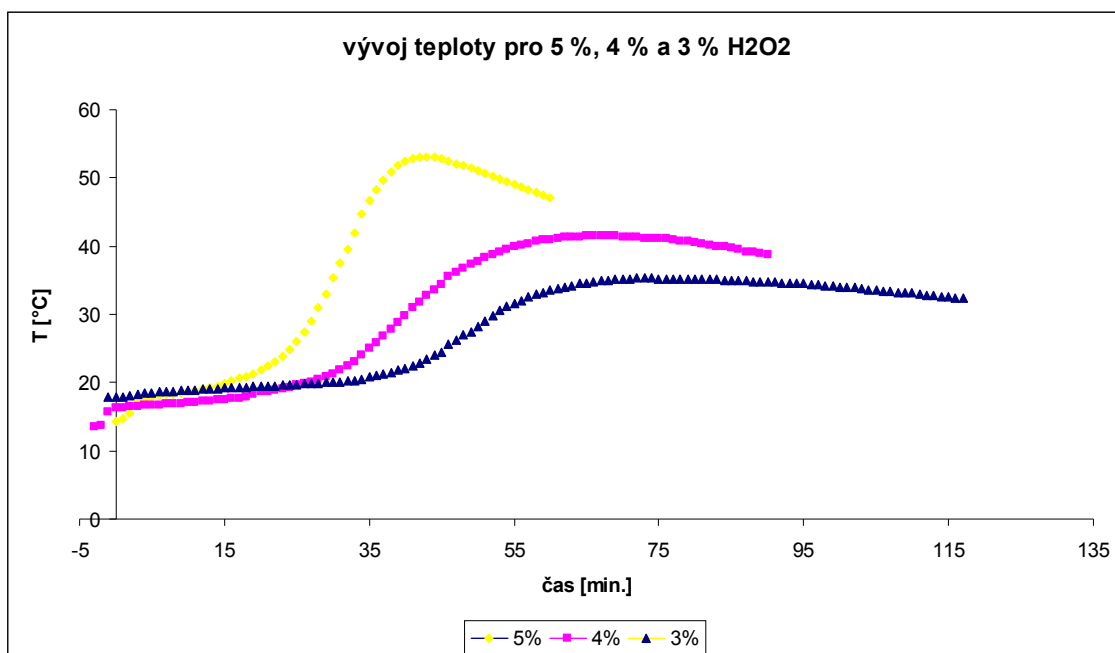
Tabulka 11. Dávkování činidel a objem vody

Dávky (ml) do 50 ml kádinky			
označení	5%	4%	3%
	[%]		
H ₂ O ₂	7,51	6,01	4,50
roztok katalyzátorů	5,00	4,00	3,00
kontaminovaná voda	37,49	39,99	42,50
hmotnostní poměr složek reakčních činidel je 10:1:1 (nejblíže poměru b. z testu 3.3.1.1)			

Výsledky

Voda měla hodnotu pH před realizovaným testem 5, po přidání směsi katalyzátoru a citrátu došlo ke snížení na hodnotu pH na rozmezí hodnot 2 – 1,5, pro všechny tři zkoumané vzorky a teplota vody před realizovaným testem byla okolo 15 °C. Spolu s vyššími koncentrací peroxidu vodíku se zvyšovala i teplota v reakční nádobě a rychlost spotřeby. Grafy 2 a 3 dokumentují úbytek peroxidu vodíku a vývoj teploty v čase pro koncentrace 5 %, 4 % a 3 % peroxidu vodíku. Rychlost rozkladu peroxidu vodíku z 50 g/l na 1 g/l během hodiny, a nárůst teploty na maximum 53°C, jak zobrazuje žlutá křivka.

**Graf 2. Spotřeba peroxidu vodíku pro 5 %, 4 % a 3 % koncentrace**



Graf 3. Vývoj teploty pro koncentrace 5 %, 4 %, 3 % peroxidu vodíku

3.3.1.4. Test účinku Fentonova činidla na volnou LNAPL

Poslední laboratorní test, který je zde prezentovaný, byl realizovaný dle potřeby vzniklé na lokalitě, jelikož těsně před pilotním testem se na hladině ve vrtech, kam mělo být aplikováno Fentonovo činidlo, objevila LNAPL. V odborné literatuře se uvádí, že v případě výskytu LNAPL ve vrtu je cenově efektivnější a méně náročné aplikovat sanační čerpání nežli se snažit LNAPL zoxidovat. Obecně o LNAPL a vztahu k ISCO viz tabulka 7. Jelikož se ovšem může stát, že se v kolektoru během pilotního testu objeví LNAPL, bylo by dobré znát chování LNAPL v případě, že se zúčastní Fentonovy oxidace. Výchozí složení fáze LNAPL bylo 66,9 % toluenu a 32,7 % chlorbenzenu.

Popis experimentu

Byla nasazena řada vzorků s kontaminovanou podzemní vodou a fází LNAPL z lokality Farmak. Test fáze byl veden v kádinkách, kam se dávkovala kontaminovaná voda, roztok katalyzátorů, fáze o objemech 0,25 - 0,5 - 0,75 - 1 - 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 - 4,0 - 4,5 - 5,0 ml a nakonec peroxid vodíku v hmotnostním poměru 15:1:1 (nejblíže poměru b. z testu 3.3.1.1)

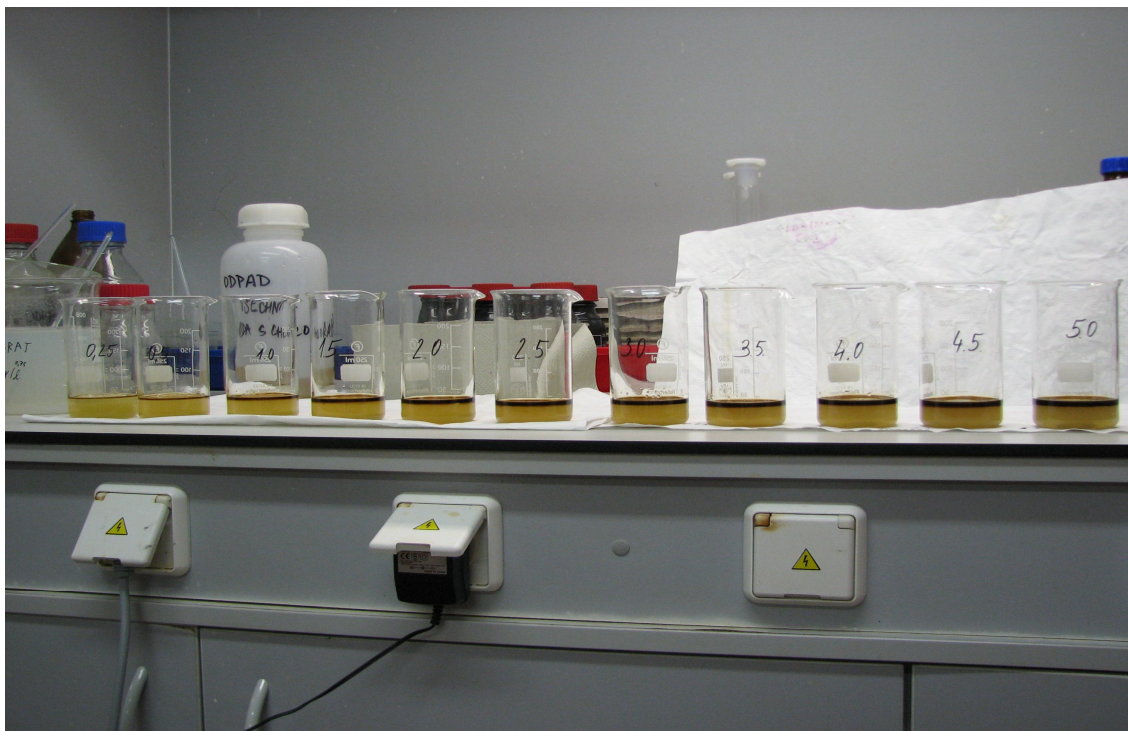


Foto 2. Test s různými objemy fáze



Foto 3. Při oxidaci 50 ml LNAPL vznikají „bloby“, které se usadí na dně

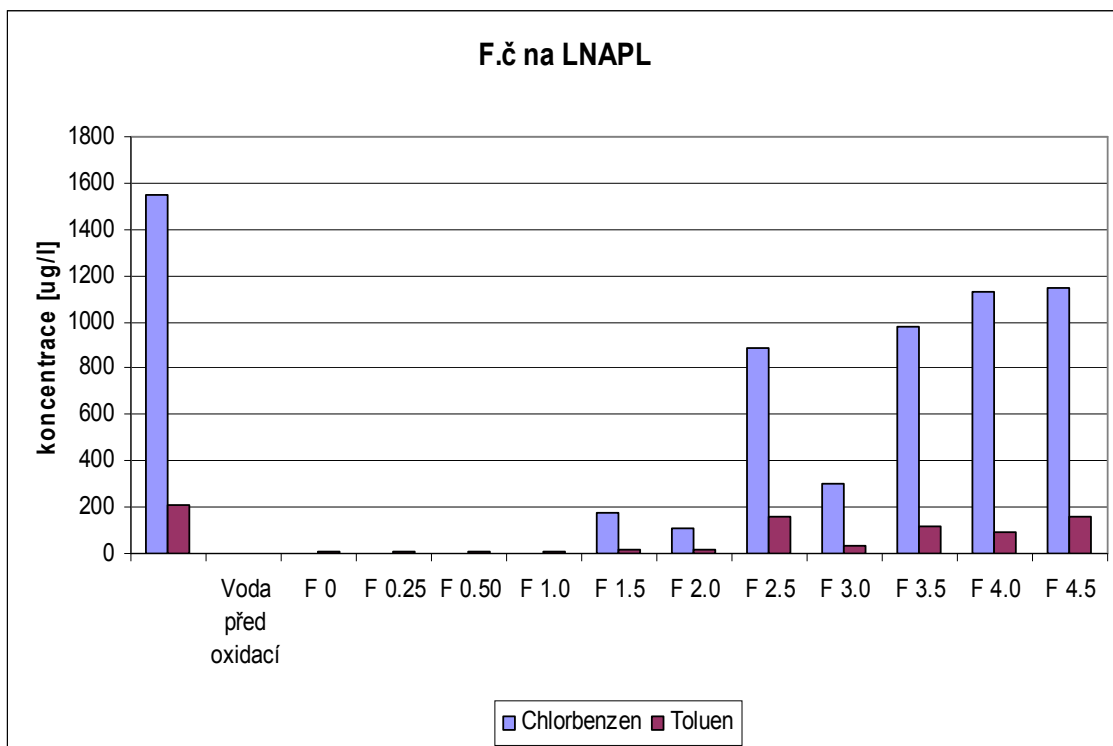


Foto 4. Desing celého experimentu, kontinuální měření pH a T

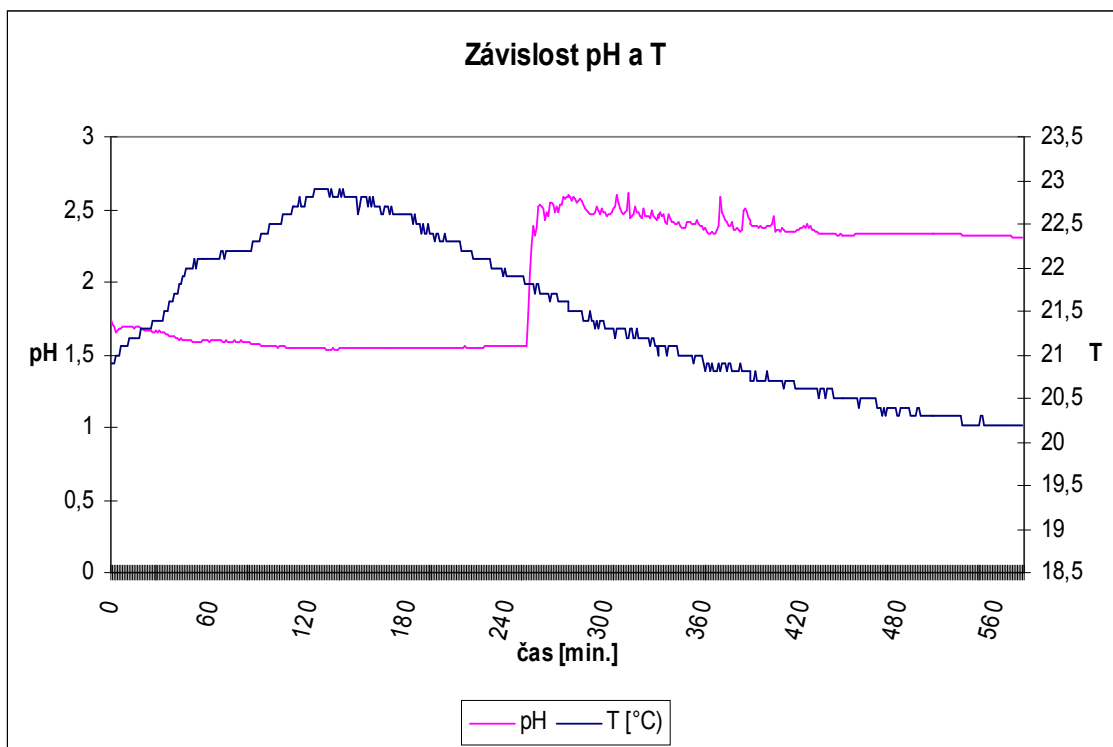
Výsledky

Při použití 5 % peroxidu vodíku a dávky katalyzátorů v poměru 15:1:1 nedocházelo v reakčních nádobách o objemu 50 ml k výraznému odbourání kontaminace ve vzorcích o objemech od 2,5 LNAPL výše. Aby bylo dosaženo vyšší účinnosti degradace kontaminace, bylo by zapotřebí větší dávky peroxidu vodíku.

Graf 5 prezentuje vývoj pH a T, výsledky z experimentu uspořádání dle fotografie 4, kde celkový objem nadávkovaných látek byl 0,5 litru při zachování poměru složek Fentonova činidla 15:1:1 a při poměru kontaminované vody a LNAPL totožném s dávkou 5 ml LNAPL u kádinkového testu. Po oxidaci Fentonovým činidlem vytvořila LNAPL jakési „bloby“, které usedly na dno nádoby, část LNAPL zůstala na hladině. Pokud si představíme, že se pokusíme zoxidovat LNAPL v terénu, troufnu si říci, že dojde k usazení i tam, může být zdrojem kontaminace a v případě masivního výskytu může snížit propustnost kolektoru.



Graf 4. Chemická oxidace fáze



Graf 5. Vývoj pH a T

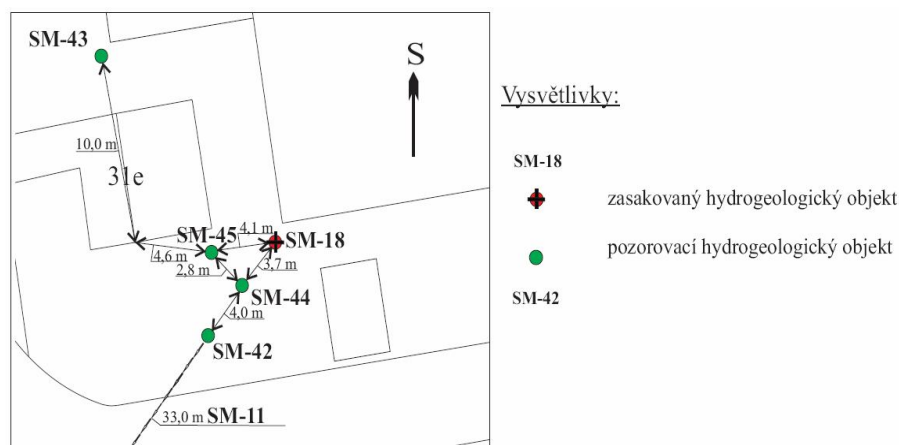
3.3.2. Pilotní aplikace Fentonova činidla

Pilotní aplikace Fentonova činidla byla jedna z prvních realizovaných v České republice a patrně první realizovaná v modifikaci peroxid-kys.citrónová. Na lokalitě Farmak Olomouc probíhá výroba léčiv již od dob první republiky, bližší charakteristika lokality v kapitole 3.1. Sanace lokality probíhá již od roku 2004 a doposud bylo prováděno většinou sanační čerpání. Byla vypracována studie, která odzkoušela možnost aplikace jak redukčních tak i oxidačních činidel. Jako slibné se ukázaly oxidační činidla konkrétně persulfát a Fentonovo činidlo. V této kapitole je shrnut stručný popis pilotního testu a jeho výsledky.

Popis lokality

Pro pilotní test bylo zvoleno místo v JZ části areálu, na němž dříve probíhalo skladování nebezpečných látek. Detailnější charakteristika lokality je v odst. 3.1., místo pro pilotní test mělo dobře propustný kolektor s koeficientem filtrace $10^{-3} - 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, hladina podzemní vody byla 5 m p.t a báze kolektoru přibližně 10 m p.t.m. Dominantními polutanty byly chlorbenzen a toluen, základní charakteristika těchto látek je v kap. 3.1.1, 3.1.2. Jako aplikační vrt byl zvolen vrt SM – 18, monitorovací vrty byly ve směru proudění směr JZ: SM – 44, SM 42, SM – 11, viz. obrázek 12. Dále se během testu monitorovaly vrty SM – 45 a SM – 43.

Před první etapou pilotního testu byla v aplikačním vrtu SM – 18 a pozorovacích vrtech SM – 44 a SM – 45 zjištěna volná fáze LNAPL, ihned bylo zahájeno zčerpávání. Celkem bylo zčerpáním odstraněno 300 litrů LNAPL. Před prvním terénním testem byla ve vrtu SM – 44 a SM – 45 zhruba centimetrová vrstva LNAPL a v zasakovacím vrtu SM – 18 byl slabý film LNAPL.



Obrázek 12. Situace na lokalitě

3.3.2.1. Popis pilotního testu

Pilotní aplikace na lokalitě Farmak Olomouc byla koncipována ve dvou etapách. První etapa proběhla v prosinci 11.12.2008 – 14.12. 2008, druhá v únoru 3.2.2009 – 6.2.2009. Během každé etapy, bylo zasáknuto 6,25 m³ (700kg) peroxidu vodíku, o koncentracích 5 %, 7,5 % a 10 %, který byl ředěn z 35 % koncentrace místní vodou z vodovodu. Souběžně s peroxidem vodíku se gravitačně zasakoval roztok katalyzátorů, směs síranu železnatého (celkem zasáknuto 30 kg) a kyseliny citrónové (celkem zasáknuto 5 kg). Hmotnostní poměr injektovaných látek byl **177 : 7,3 : 1** (H₂O₂ : FeSO₄.7H₂O : C₆H₈O₇). Aplikační vrt SM – 18 a monitorovací vrty SM – 44, SM – 45, SM – 42, byly napojeny na vývěvu pro odsávání vzdušiny. Za vývěvou byl vzduchový filtr ve tvaru krychle o objemu 1 m³ plněný aktivním uhlím. Venting neběžel celou dobu, ale byl zapínán většinou po zasakování činidel. V aplikačním vrtu SM – 18 a nejbližších pozorovacích vrtech SM – 44, SM – 45, SM – 42 byly instalovány měřicí sondy, na měření teploty, hladiny a redox potenciálu. Během testu se pravidelně monitorovalo pH, Eh (SM – 42, SM – 45) a ve všech čtyřech ventovaných vrtech se měřilo přístrojem Ecoprobe složení vzdušiny, detailněji viz. kapitoly 3.2.4, 3.2.3. Během aplikace probíhal monitoring koncentrací těkavých organických látek a těžkých kovů v podzemní vodě v intervalu 3 – 6 hod.

3.3.2.2. Výsledky pilotního testu

Bilance kontaminace odstraněné během pilotního testu

Vlivem Fentonova činidla dochází k rozložení organických látek přítomných v saturované zóně za vzniku CO₂ a dochází k transportu organických látek (rozpuštěných i z volné fáze) do nesaturované zóny. Transport je významný při vyšších teplotách podzemní vody a se vzrůstajícím množstvím O₂, který se uvolňuje při rozkladu H₂O₂ (podle reakce 1).

Celková bilance je počítána jako: **M_{celk.} = M_{ox.} + M_{vent}**, kde M_{celk.} je celková hmotnost odstraněné látky, M_{ox.} je hmotnost látky odstraněné oxidací v saturované zóně, M_{vent} je hmotnost látky odstraněné ventingem (látky vystřipované ze saturované zóny a látky ze zóny nesaturované).

Tabulka 12. Bilanční tabulka 1. a 2. etapy pilotního testu

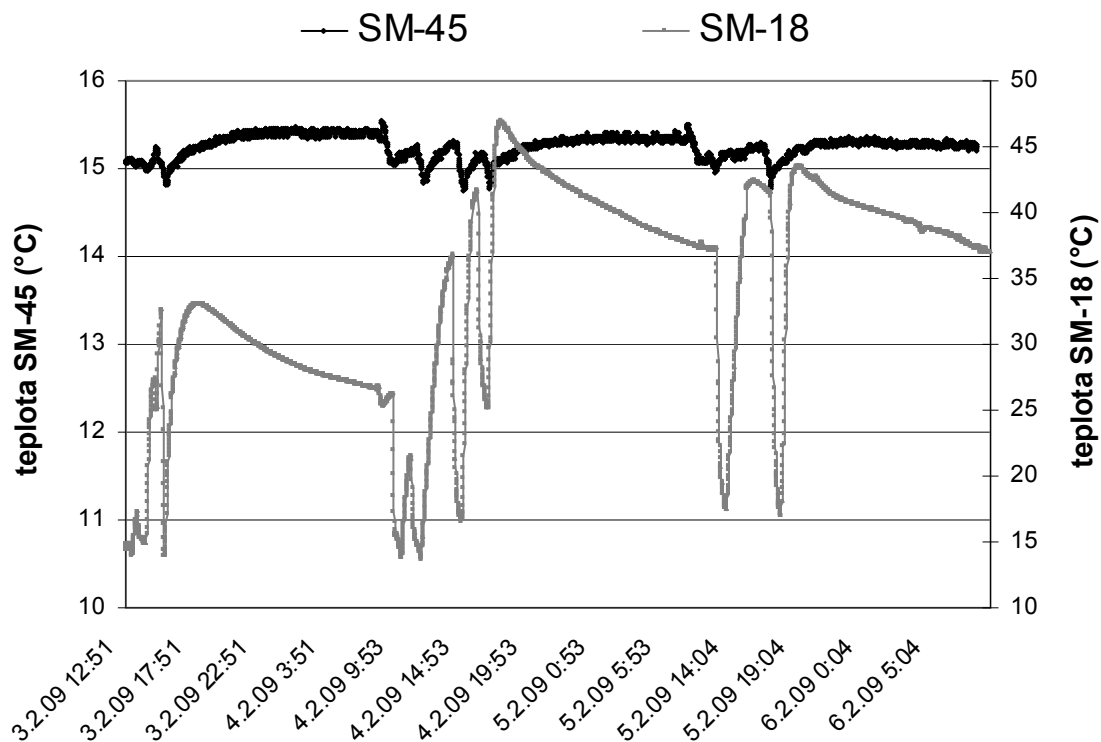
	toluen _{ox.}	toluen _{vent.}	toluen celkem	chlorbenzen _{ox.}	chlorbenzen _{vent.}	chlorbenzen celkem
	[Kg]					
1.etapa	10,3	26,4	36,7	7,72	15,76	23,48
2.etapa	3,28	9,59	12,87	2,46	5,73	8,19
Celkem	13,58	35,99	49,57	10,18	21,49	31,67

Celkem bylo odbouráno při pilotním testu za pomoci Fentonova činidla při použití 700 kg H₂O₂, 30 kg FeSO₄.7H₂O a 4 kg C₆H₈O₇, 50 kg Toluenu a 32 kg chlorbenzenu.

Monitoring fyzikálně chemických parametrů

Během pilotního testu byly detailně monitorovány všechny fyzikálně chemické parametry. Teplota během pilotního testu v aplikačním vrtu SM - 18, jednou překročila hodnotu 50 °C, to po injektáži 10 % peroxidu vodíku během prvního pilotního testu, většinou byl zasakován 5 % peroxid vodíku a teplota se vyšplhala maximálně na 45 °C. Graf 6 zobrazuje vývoj teploty v aplikačním vrtu SM – 18 a monitorovacím vrtu SM - 45 vzdáleného cca 4 metry.

Hodnota pH v aplikačním vrtu byla měřena každý den ráno přístrojem WTW 350i, během druhého pilotního testu se hodnota pH pohybovala v rozmezí 4.74 – 7.0, hodnoty pH v pozorovacích vrtech během druhé etapy uvádím v příloze (graf 27). Fyzikálně chemické parametry pH, Eh a konduktivita mezi sebou korespondují.



Graf 6. Vývoj teploty ve vrtu SM – 18 a SM - 45

Meziprodukty

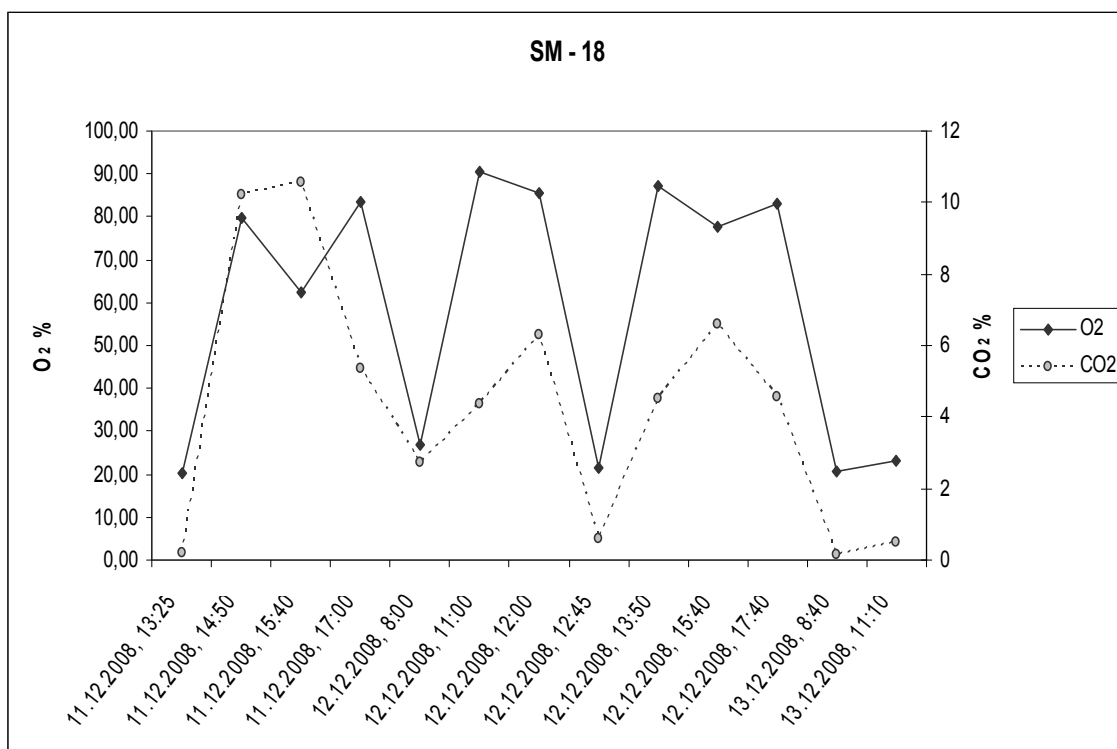
Po pilotní aplikaci se z odebíraných vzorků prováděla extrakce do ethylacetátu a n-hexanu na stanovení případných meziproduktů oxidace. Stanovení proběhlo na GC/MS. Bylo zjištěna přítomnost **benzaldehydu** a to v aplikačním vrtu SM – 18 ve vzorcích z druhého a třetího dne a jednoho dne po aplikaci prvního pilotního testu. Během druhého pilotního testu nebyla přítomnost benzaldehydu detekována, až na jeden vzorek, bráný 3 dny po aplikaci Fentonova činidla. V ostatních vrtech nebyly detekovány žádné meziprodukty oxidace.

Přítomnost peroxidu vodíku

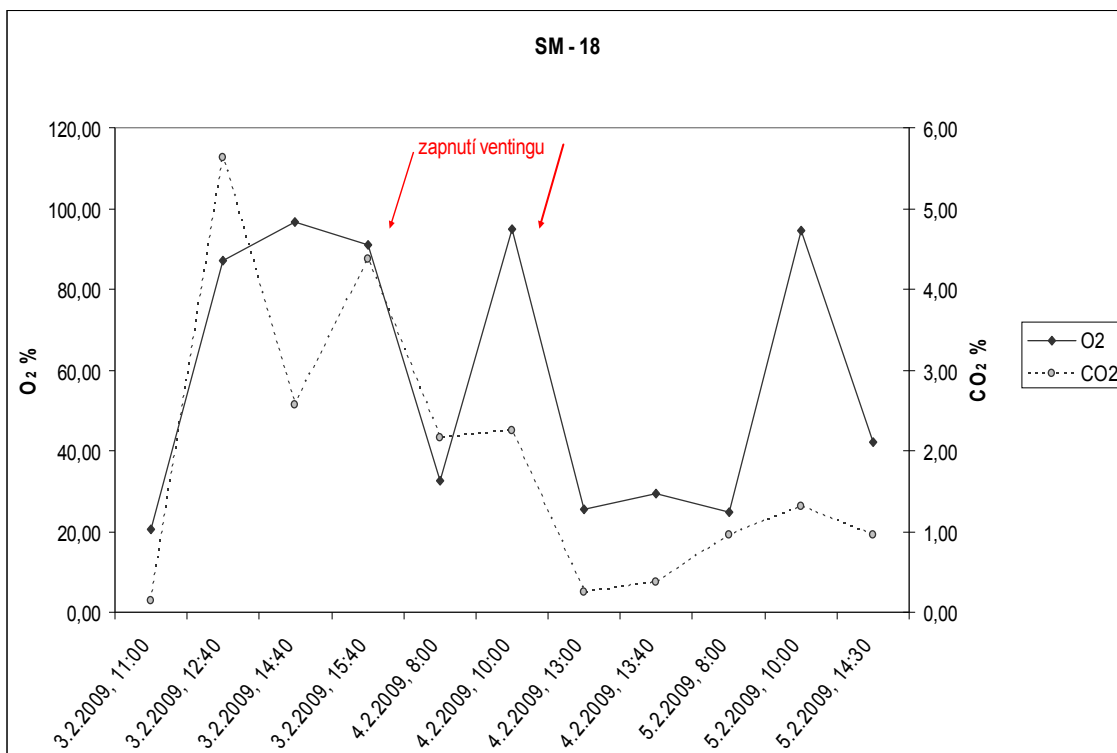
Peroxid vodíku byl stanovován manganometrickou metodou, zpočátku 3 x denně, posléze s menší frekvencí. V průběhu pilotního testu nebyl detekován žádný peroxid vodíku v pozorovacích vrtech SM - 45, SM – 44, SM – 42. V aplikačním vrtu SM – 18 byl peroxid vodíku zaznamenán v koncentraci 20 g/l ještě druhý den ráno po zasakování 10 % peroxidu vodíku.

Monitoring vzdušnin

Detailní výsledky z monitoringu vzdušnin jsou uvedeny v příloze (tabulka 18, Graf 23 - Graf 26). Při druhém pilotním testu jsou hodnoty „stabilnější“, jelikož v průběhu aplikace byl častěji zapnutý venting, oproti datům z prvního pilotního testu, která jsou rozkolísaná. Průběh obsahů generovaného kyslíku a oxidu uhličitého si byl ve druhé etapě rovný pro všechny pozorovací vrtly (SM – 45, SM – 44 a SM - 42). Při dlouhodobě zapnutém ventingu bylo ve vzdušnině detekováno okolo 20 % O₂ a 2 % CO₂. Pro ropné uhlovodíky a metan to vypadalo obdobně, vyšší obsahy byly detekovány ve vrtu SM – 45. Ve vrtu SM – 42 byly průběhy totožné, jediným rozdílem bylo nižší zastoupení CO₂ po celou dobu druhého pilotního testu. Na níže uvedených dvou grafech jsou zobrazena data z aplikačního vrtu SM – 18, kde byl až 95 % obsah kyslíku. Poklesy na nižší hodnoty byly zaznamenány při zapínání ventingu.



Graf 7. Vývoj kyslíku a oxidu uhličitého v aplikačním vrtu SM – 18, první část pilotního testu

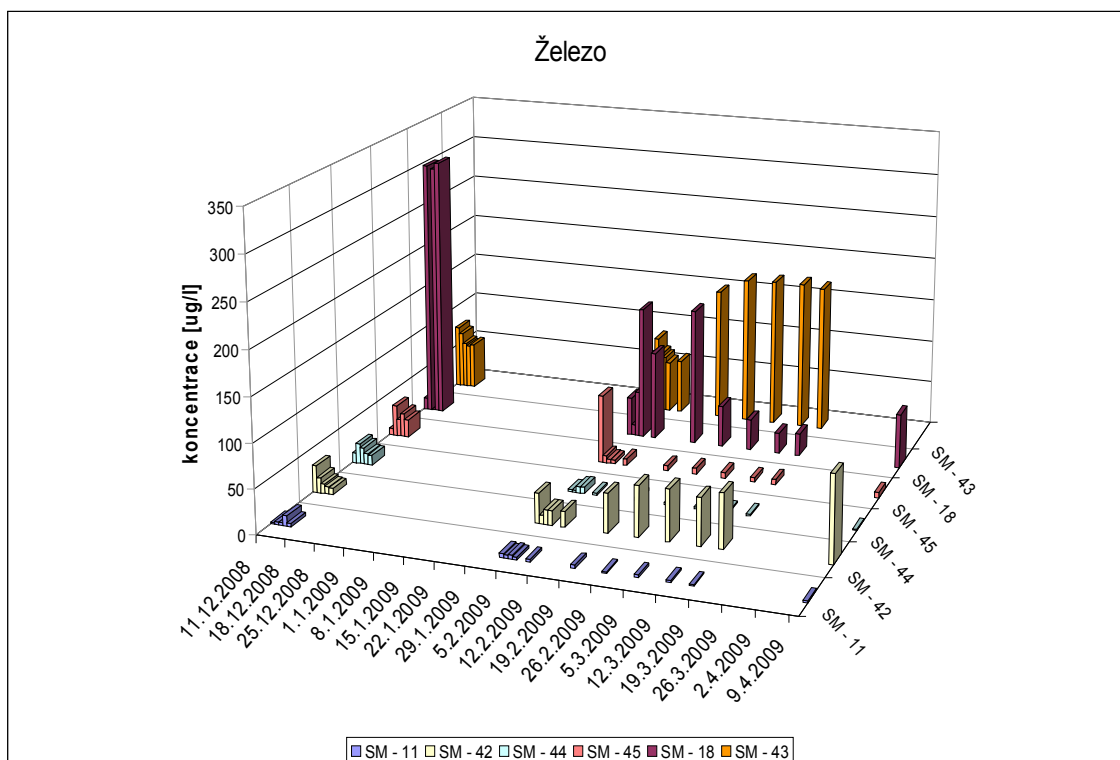


Graf 8. Vývoj kyslíku a oxidu uhličitého v aplikačním vrtu SM – 18, druhá část pilotního testu

Monitoring kovů

Během aplikace Fentonova činidla, vlivem nižší hodnoty pH, může dojít k nežádoucí mobilizaci těžkých kovů, které se vyluhují z půdy.

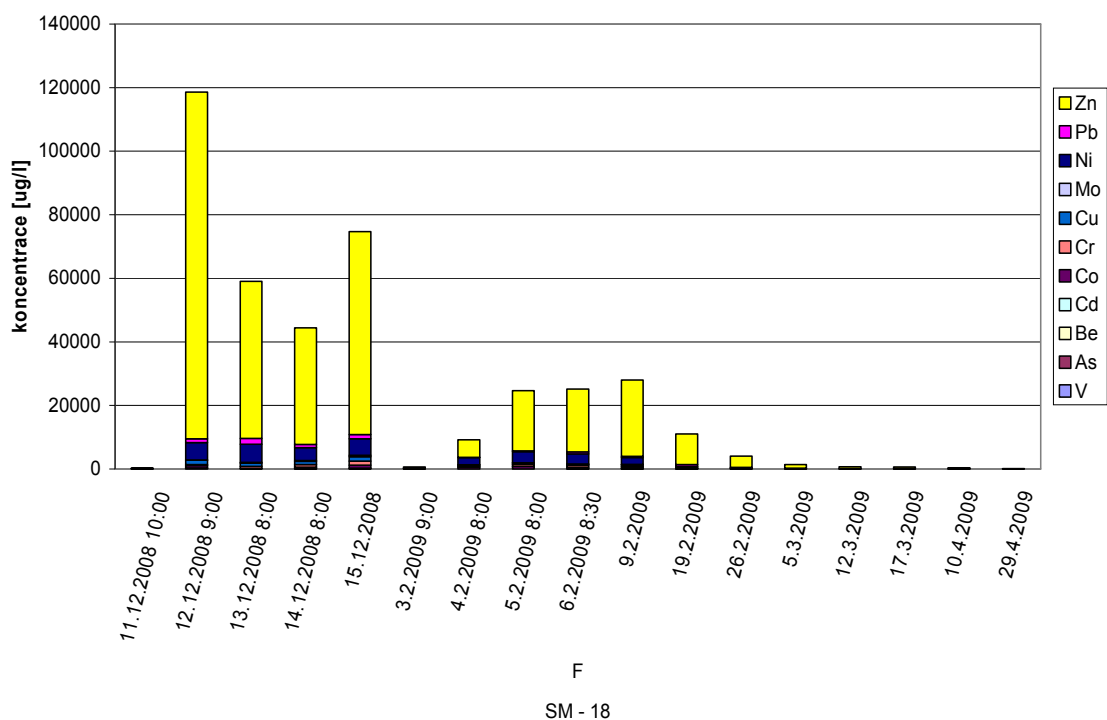
Vzorkování kovů probíhalo několikrát denně, nejčastěji v pozorovacích vrtech SM – 44, SM – 45 a to s 3 hodinovým odstupem, v aplikačním vrtu se vzorkovalo v případě otevřeného zhlaví vrtu.



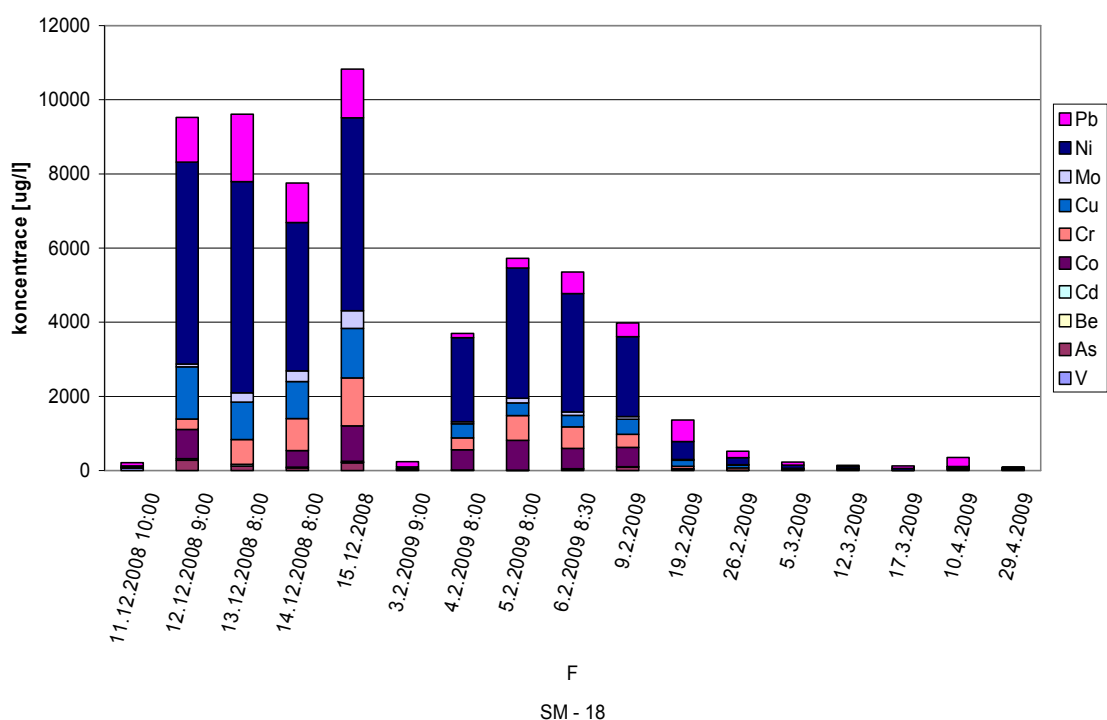
Graf 9. Monitoring železa

Z grafu 9 je vidět nárůst koncentrace železa v zasakovacím vrtu SM – 18, hlavně během prvního pilotního testu. Nárůst koncentrace železa byl zaznamenán i ve vrtu SM – 43 a ve vrtu SM – 42.

V grafu 10, 11 je nárůst koncentrace kovů (Zn, Pb, Ni, Mo, Cr, Co, Cd, Be, As, V) v aplikačním vrtu SM – 18. Nejmarkantnější byl nárůst koncentrace Zn, Pb, Ni, Co.

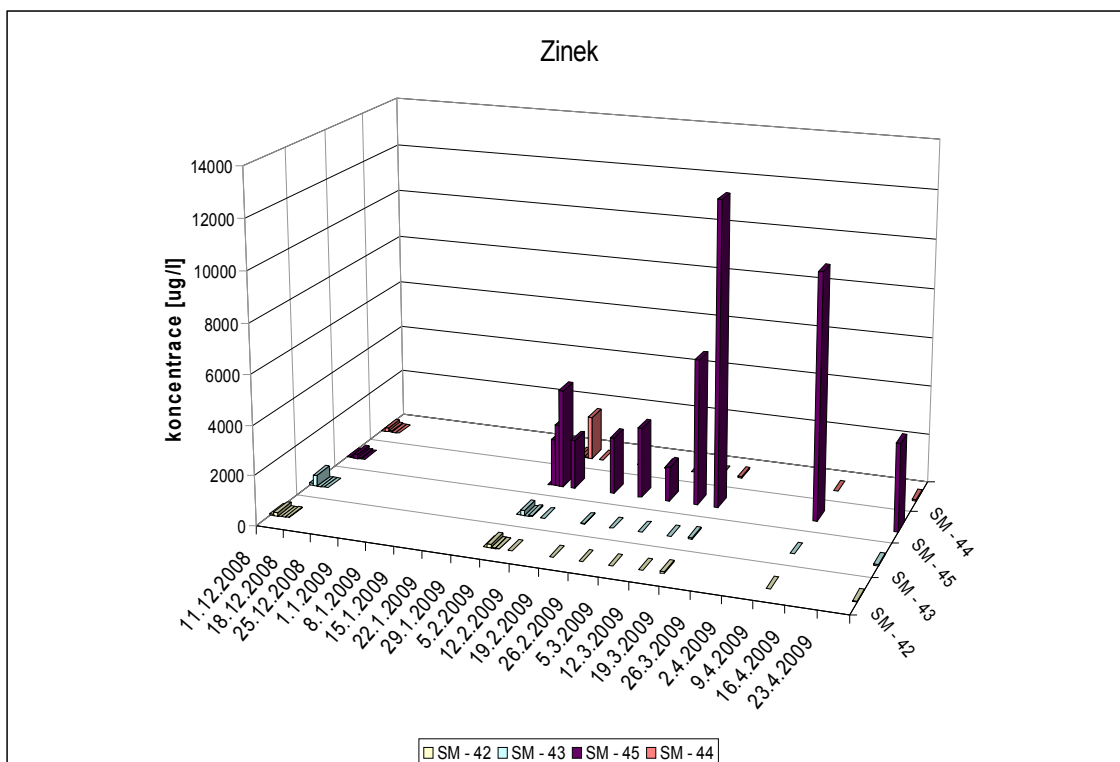


Graf 10. Aplikační vrt SM-18 všechny kovy s dominantním Zn

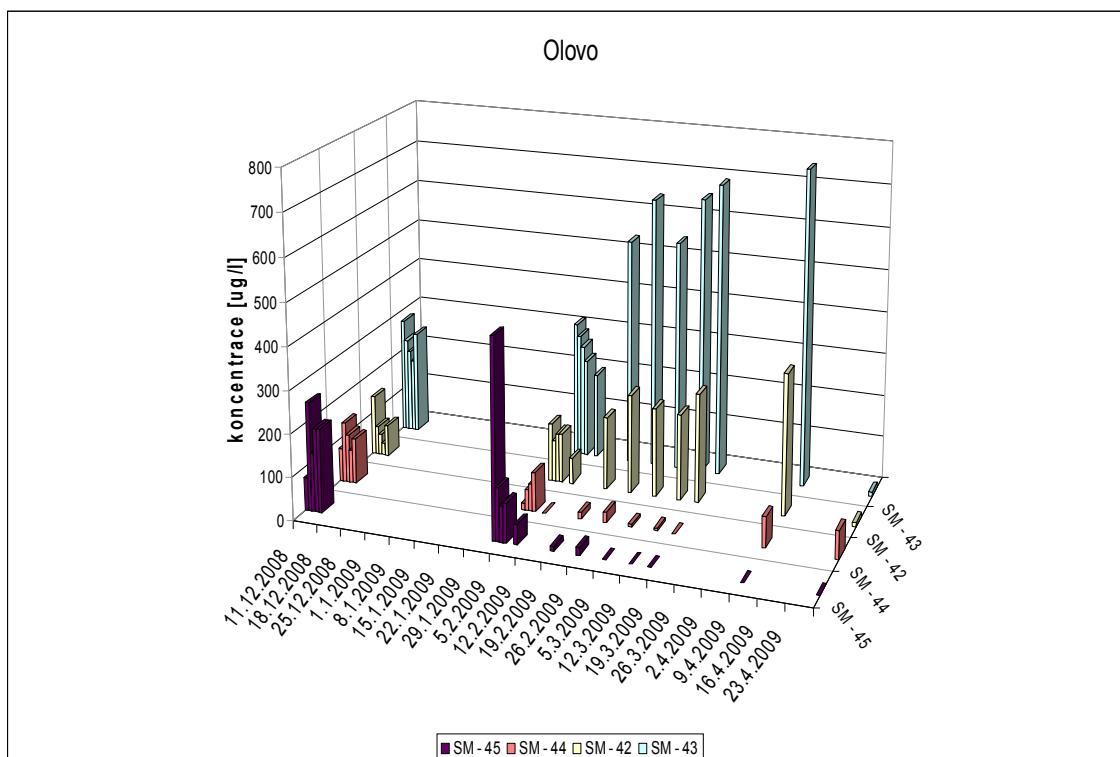


Graf 11. Aplikační vrt SM-18 všechny kovy

Na tomto místě jsou prezentovány kovy, jejichž koncentrace byla zvýšená a je zde proto srovnání mezi vrti. Přehlednější grafy jsou uvedeny v příloze (Graf 30 až Graf 35).



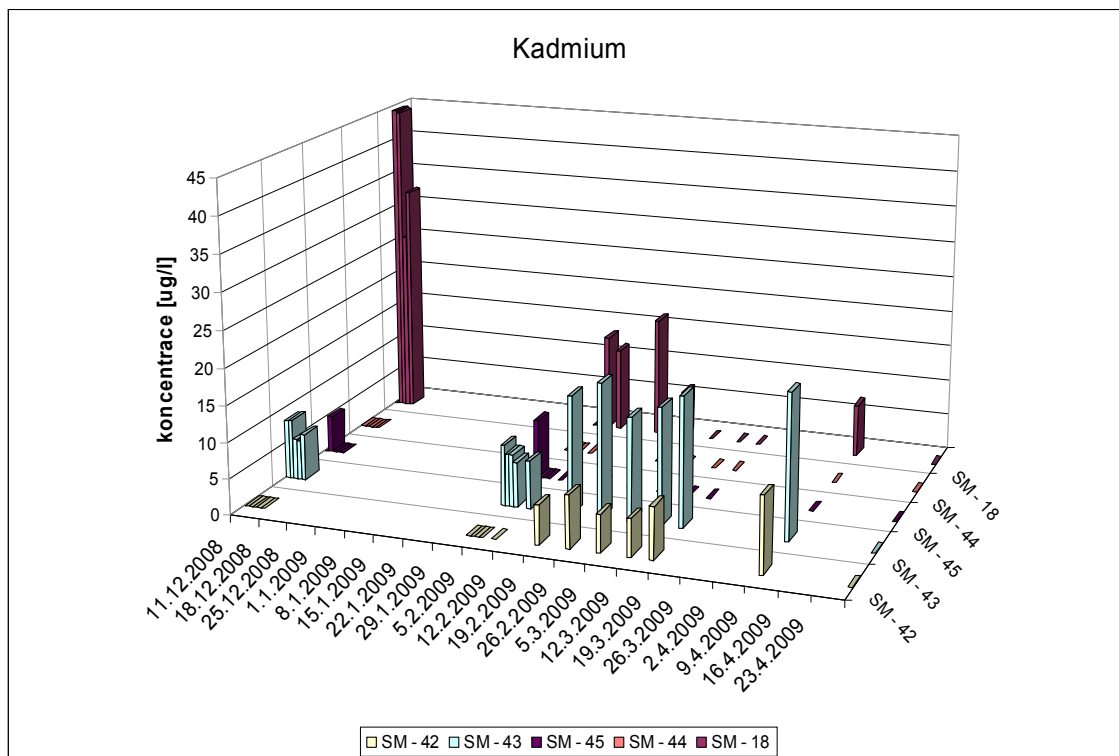
Graf 12. Monitoring pozorovacích vrtech, zvýšená koncentrace Zn



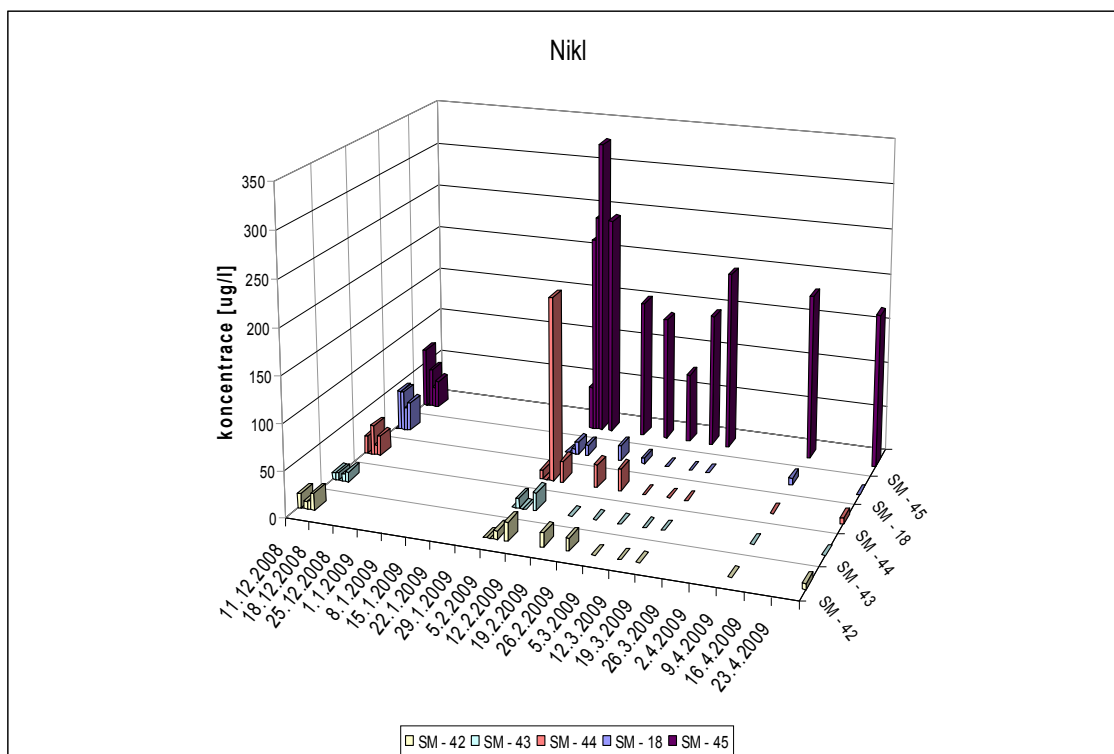
Graf 13. Monitoring v pozorovacích vrtech, zvýšená koncentrace Pb

V grafu 12 je nárůst koncentrace Zn ve vrtu SM – 45, v ostatních pozorovacích vrtech nebyl nárůst Zn tak obrovský - max. 1900 ug/l, i 2 měsíce po 2 pilotním testu zůstává koncentrace Zn ve vrtu vyšší, překračuje kritérium C MŽP. Graf 13 zobrazuje

koncentrace Pb v pozorovacích vrtech SM – 42, SM – 43. Už počáteční koncentrace Pb byly zvýšené nad kritérium B MŽP. Během prvního testu došlo k menšímu zvýšení koncentrací Pb, ale po druhém pilotním testu zůstávají koncentrace Pb mnohem vyšší ještě měsíc po aplikaci (zejména vrt SM – 43).



Graf 14. Monitoring kadmia v aplikačním a pozorovacích vrtech



Graf 15. Monitoring niklu v aplikačním a pozorovacích vrtech

Graf 14 zobrazuje vyšší koncentrace Cd ve vrtu SM – 43, SM – 42 během a po druhé aplikaci Fentonova činidla. Koncentrace jsou v obou vrtech na kritériu B MŽP. Nutno upozornit, že počáteční koncentrace Cd byla ve vrtu SM – 43 rovněž vyšší a již na limitu B. Graf 15 zobrazuje vyšší koncentrace Ni během druhého pilotního testu ve vrtu SM – 45, překračuje limit B MŽP.

Zarážející je, že se zvýšila koncentrace olova ve vrtu SM – 43, když se tento vrt nachází kolmo na předpokládaný směr proudění.

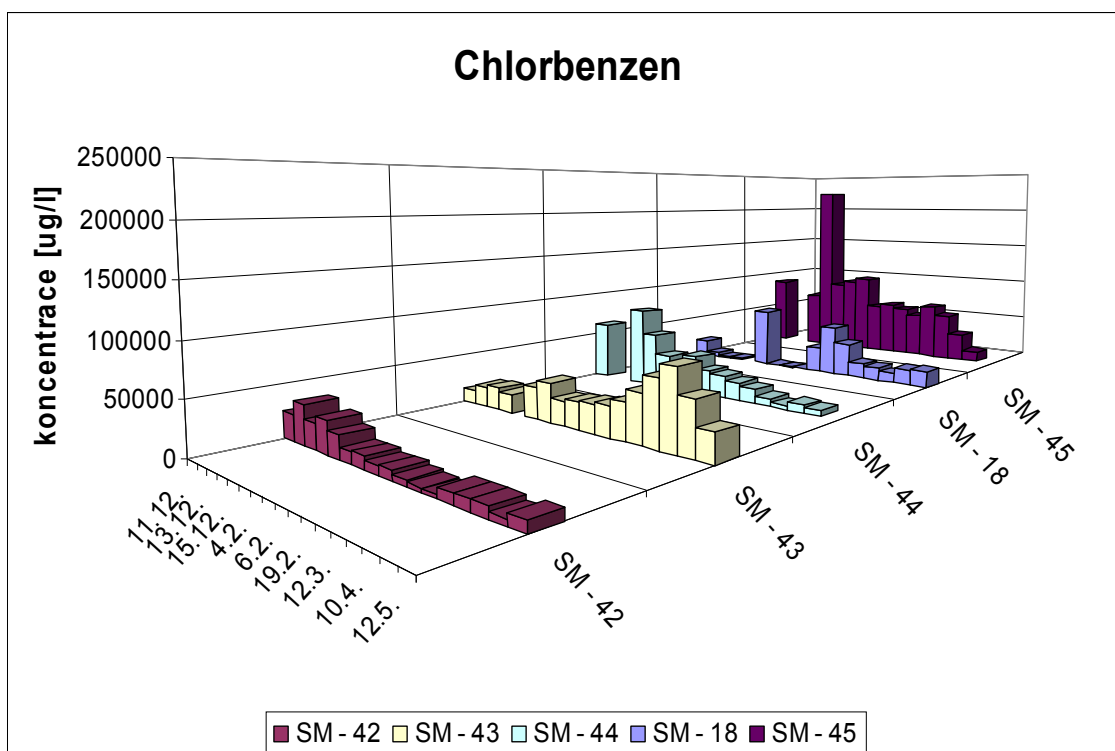
Monitoring těkavých organických látek

Monitoring těkavých organických látek probíhal na lokalitě po celou dobu pilotního testu, každý den ráno a večer (bez aplikačního vrtu), dále post sanační monitoring byl prováděn zhruba s frekvencí 1x za týden. Sanační limity jsou pro tuto lokalitu stanoveny na koncentraci chlorbenzenu 170 µg/l a pro toluen 1800 µg/l.

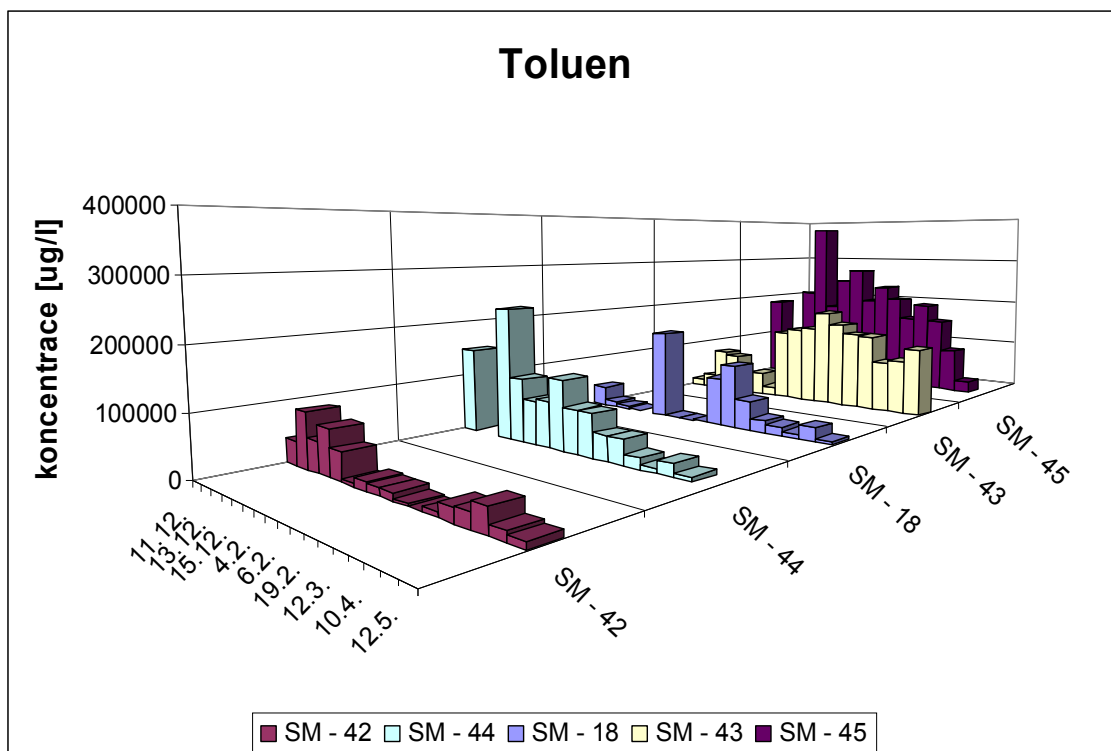
Tabulka 13. Limity pro VOC

	sanační limit	kritérium A	kritérium B	kritérium C
Toluen	1 800,000	0,200	350,000	700,000
Chlorbenzen	170,000	0,100	15,000	30,000

Níže jsou zobrazeny průběhy koncentrací všech sledovaných vrtů, graf 16 (chlorbenzen) a 17 (toluen). Detailnější grafy pro jednotlivé vrty s vývojem kontaminace jsou uvedeny v příloze, konkrétně se jedná o grafy 18,19, 20, 21, 22.



Graf 16. Průběh koncentrace chlorbenzenu



Graf 17. Průběh koncentrace toluenu

Vždy po zahájení pilotního testu a během nich došlo ke snížení koncentrací chlorbenzenu i toluenu v aplikačním vrtu. Mezi první a druhou aplikací chemické

oxidace došlo k nárůstu koncentrací polutantů pro chlorbenzen 3x a pro toluen až 5x oproti předřadné hodnotě v aplikačním vrtu. Nárůst koncentrace připisují desorpci kontaminantů z pórů a půdy. Z grafu 16, 17 je vidět podobný vývoj koncentrací v pozorovacích vrtech SM - 42, SM - 44, ve směru proudění a vrtu SM - 45 blízkého aplikačnímu vrtu, viz obr. 12. Ve vrtu SM – 43, který je kolmo na směr proudění došlo k nárůstu koncentrací obou polutantů.

Závěr pilotního testu

Ve vrtech SM – 42 a SM – 44 můžeme s jistotou říci, že došlo ke snížení koncentrací toluenu a chlorbenzenu. Úbytek činil okolo 70 – 80 %. Během druhé části pilotního testu došlo v pozorovacím vrtu SM – 45 ke zvýšení koncentrací. Toto zvýšení může být připisováno desorpci kontaminace z horninového prostředí. Vrt SM – 18 zaznamenal kolísání kontaminace, nedošlo ke snížení koncentrací dominantních polutantů. Ve vrtu SM – 43 došlo k 10-ti násobnému nárůstu koncentrací chlorbenzenu a 2-násobnému nárůstu koncentrací toluenu.

Ze sledovaných produktů vyplývá jako možný meziprodukt pouze benzaldehyd. Jeho přítomnost byla detekována pouze během prvního testu v aplikačním vrtu. V ostatních vrtech nedošlo ke vzniku meziproduktů.

V aplikačním vrtu došlo k mobilizaci těžkých kovů během prvního zasakování více jak v průběhu druhého testu. Nejvíce se mobilizoval zinek 120 mg/l, olovo 10 mg/l, nikl 9 mg/l, molybden 4 mg/l, měď 3,5 mg/l, Cr 2,5 mg/l, Co 1,2 mg/l. Ostatní sledované kovy byly pod hranicí 1 mg/l (respektive Cd, Be, As, byly detekovány < 350 µg/l.). V pozorovacích vrtech došlo ke zvýšení koncentrací Zn ve vrtu SM – 45 na hodnotu 12 mg/l, jedna hodnota byla rovněž vyšší ve vrtu SM – 42 (> 2 mg/l). Vyšší výskyt Zn ve vrtu SM – 42 může souviset s nižší hodnotou pH pro daný čas. V ostatních vrtech byl Zn pod 1 mg/l. Ve vrtu SM - 42, SM – 44 a SM - 45 došlo ke zvýšení koncentrace olova. Ve vrtu SM – 43 došlo ke zvýšení koncentrace olova na dvojnásobnou hodnotu oproti původní. Vrt SM – 43 je mimo směr proudění a tato změna by neměla souviset s pilotním testem. Vyšší koncentrace niklu se objevily ve vrtu SM - 45 během druhého pilotního testu (> 0,4 mg/l). Vrt SM – 42 má vyšší koncentrace niklu (> 0,4 mg/l) pouze pro jeden odběr, ten samý jako v případě vyšší koncentrace zinku. Ve vrtu SM – 43 došlo ke zvýšení koncentrace kadmia, překročení kritéria B MŽP. Nadále je proto vhodné monitorovat Zn, Pb a Cd. Vrt SM – 18, SM - 42 a SM – 43 měly po pilotním testu zvýšené koncentrace železa. Po pilotním

testu se nezměnila propustnost, nedošlo k zanesení kolektoru železem, což potvrdila opakovaná nálevová zkouška.

Stálo by za uvážení provést stopovací zkoušku, která by určila možnou komunikaci vrtů SM – 18 a SM – 43, aby se pak daly zvýšené koncentrace ve vrtu SM - 43 z jistotou určit jako vliv testu Fentonova činidla. Z dosud známých dat je zřejmé, že směr proudění je na vrty SM – 44 a SM – 42.

Použití ventingu snižuje obsah plynné složky ve vrtech. Obsah O₂ v pozorovacích vrtech byl stabilizován na hodnoty okolo 20 %. V aplikačním vrtu SM - 18 byl obsah kyslíku až 95 %.

Po pilotním testu se fáze LNAPL ve vrtech již neobjevila. Celková bilance, která byla počítána z průměru čtyř vrtů (SM – 18, SM – 42, SM – 44, SM – 45) jejich „odventované“ části a úbytku koncentrací hovoří o tom, že bylo během zasáknutí Fentonova činidla odstraněno 50 kg toluenu a 30 kg chlorbenzenu.

Fyzikálně chemické parametry sledované na lokalitě pH, T, Eh, vodivost spolu korespondují. Nedošlo ke snížení pH pod hodnotu 4,5 v aplikačním vrtu. V pozorovacích vrtech, vyjma jedné hodnoty pro vrt SM – 42, se hodnoty pH pohybovaly mez 6 – 7,5.

4. Závěr a doporučení

In-situ chemická oxidace má obrovský potenciál, aby se stala více používanou při sanaci kontaminovaných míst, jelikož je levná, funguje na širokou škálu kontaminantů a je i rychlá. Klasické Fentonovo činidlo je směs peroxidu vodíku s Fe^{2+} , které může být modifikováno užitím vyšších koncentrací peroxidu vodíku nebo použitím různých katalyzátorů. Při Fentonově procesu se generuje řada velice reaktivních molekul zejména hydroxylové radikály, které jsou hlavní oxidantem v celém procesu. V této diplomové práci je zkoumán vliv poměru peroxidu vodíku a katalyzátorů, volatilizace kontaminace a chování LNAPL při chemické oxidaci za pomoci katalyzovaného peroxidu vodíku a jeho modifikace na kontaminované podzemní vodě z lokality Farmak Olomouc. Výsledky se shodují s odbornou literaturou, kde se uvádí, že hmotnostní poměr katalyzátoru a peroxidu vodíku je optimální při 1:10. Test, při kterém bylo zkoumáno vytěkávání kontaminace z kapalně do plynné fáze vyšel pozitivně pro Fentonovo činidlo díky tomu, že dominantní polutanty chlorbenzen a toluen mají nízkou Henryho konstantu, takže relativně málo přecházejí do plynné složky. Poslední laboratorní test chemické oxidace kontaminované podzemní vody s LNAPL nám dává představu o tom, jak se bude chovat LNAPL v případě, že se ji pokusíme zoxidovat. Nejen to, že nedošlo s vyššími objemy LNAPL k odbourání kontaminace, ale část LNAPL se usadila na dně. Výsledek testu umožňuje odhadnout dávku FČ potřebnou pro kompletní odstranění LNAPL.

Poměrně větší část práce je věnována pilotnímu testu chemické oxidace za pomoci Fentonova činidla na lokalitě Farmak v Olomouci, kde probíhal pilotní test ve dvou etapách. V aplikačním vrtu SM – 18 a pozorovacích vrtech ve směru proudění (SM – 44, SM – 42) došlo k snížení koncentrací dominantních polutantů. Ve vrtu SM - 45 došlo k nárůstu kontaminace, až na poslední měřenou hodnotu, nárůst je nejspíše způsoben desorpcí kontaminace. Ve vrtu SM – 43 došlo ke zvýšení předsanačních koncentrací pro oba polutanty. Vzhledem k tomu, že vrt SM – 43 je mimo směr proudění a vzdálen 20 metrů od vrtu aplikačního, je pravděpodobné, že vzniklá kontaminace není následkem pilotního testu. Během pilotního testu došlo k mobilizaci těžkých kovů v aplikačním vrtu SM - 18. V okolních vrtech je i 2 měsíce po pilotním testu zvýšená koncentrace zinku, olova a kadmia. Je vhodné sledovat Zn (ve vrtu SM – 45), Cd (vrty SM – 42, SM – 43) a Pb (ve vrtu SM – 42, SM – 43). Během ISCO nedošlo k žádné velké mobilizaci těžkých kovů ve směru proudění. V průběhu

pilotního testu byly rovněž sledovány případné meziprodukty oxidace. Byla zjištěna nevýznamná množství benzaldehydu, a to ve vrtu aplikačním po zahájení prvního pilotního testu ve dvou odebraných vzorcích a v jednom vzorku po druhém pilotním testu. Jiné meziprodukty nebyly identifikovány.

Jako nová skutečnost se na lokalitě objevil methanol, který by značně mohl omezit možnost použití ISCO, protože je to scavenger hydroxylových radikálů. Analýzou bylo zjištěno, že se ve vzorcích podzemní vody vyskytují kresoly. Jejich koncentrace byla během začátku a v průběhu pilotního testu zvýšená a to až na dvojnásobnou hodnotu, po aplikaci Fentonova činidla koncentrace klesla na předsanační hodnoty.

Celkově vzato nepřinesl pilotní test Fentonova činidla výsledky, které by hovořily proti jeho plnoprovoznímu sanačnímu využití na lokalitě, i když se objevila řada nových otázek souvisejících s výchozím složením kontaminace na lokalitě a místními hydrogeologickými poměry.

Literatura

- [1.] CESARE, C. Advanced oxidation processes (AOPs) as innovative technology for the remediation of contaminated sites. UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "TOR VERGATA", 116 p.
- [2.] ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). 2005. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, 2nd ed. ISCO-2. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, In Situ Chemical Oxidation Team. Available on the Internet at <http://www.itrcweb.org>.
- [3.] HULING, S. G., PIVETZ, B. E. Engineering Issue, In-Situ Chemical Oxidation. U.S.EPA, 2006. 60 p.
- [4.] ENKATADRI, R., PETERS, R. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent and titanium dioxide-assisted photocatalysis. 1993, 10, 107-149.
- [5.] LABRESE, E. J., KOSTECKI P. T. Petroleum Contaminated Soil, Remediation Technologies, Environmental Fate, Risk Assessment, Analytical Methodologies, Lewis Publishers Inc., Chelsea, MI, 1989, vol. 2.
- [6.] WALLING, C., Fenton's reagent revisited, Acc. Chem. Res. 8, 1975, 125-131.
- [7.] WATTS, R. J., TELL, A. L. Chemistry of Modified Fenton's Reagent (Catalyzed H₂O₂ Propagations-CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation. Journal of chemistry engineering, Vol. 131, No. 4, April 2005, 612-622.
- [8.] KITIS, M, ADAMS, C. D, DAGGER, G. T. The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of non-ionic surfactants, Wat. Res. 33 (11), 1999, 2561-2568.
- [9.] YOON, J., LEE, Y., KIM, S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment, Wat. Sci. Technol. 44 (5), 2001, 15-21.
- [10.] LU, M. C., LIN, J., LIAO, C. H., TING, W. P., HUANG, R. Y. Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent, Wat. Sci. Technol. 44 (10), 2001, 327-332.
- [11.] WATTS, R. J. Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors, Wiley, New York, 1998.
- [12.] LIN, S. H., LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater, Wat. Res. 31 (8), 1997, 2050-2056.
- [13.] SEDLAK, D. L., ANDREN, A. W. The effect of sorption on the oxidation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by hydroxyl radical, Water Res. 28, 1994, 1207-1215.
- [14.] RAVIKUMAR, J. X., GUROL, M. D., Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand, Environ. Sci. Technol. 28, 1994, 394-400.
- [15.] MILLER, C. M., VALENTINE, R. L. Oxidation behavior of aqueous contaminants in the presence of hydrogen peroxide and filter media, J. Hazard. Mater. 41, 1995, 105-116.
- [16.] WATTS, et. al., WATT, R. J., UDELL, R. M., MOSEN. Use of iron minerals in optimizing the peroxide treatment of contaminated soils, Water Environ. Res. 65, 1993, 839-844.
- [17.] AGGARWAL, P. K., MEANS, J.L., HINCHEE, R. E. Formulations of nutrient solutions for in situ bioremediation, In Situ Bioreclamation, Butterworth, Boston, MA, 1991.
- [18.] KHAN., WATTS., 1996
- [19.] JONES., WILLIAMS., (2001, 2002)

- [20.] GREMAN et. al., 2003
- [21.] AVERETT, R. C., Humic substance in the Suwannee River, Georgia: interactions, properties, and proposed structure, U.S. Geological Survey: Denver, CO, 1989, pp 163-178.
- [22.] HOIGNE', J., FAUST, B. C., HAAG, W. R., SCULLY, F. E., ZEPP, R. G. In Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants, Suffett, I. H., MacCarthy, P., Eds., American Chemical Society: Washington, DC, 1989, pp 363-381.
- [23.] SZILA'GYI, M. Soil Sci. 1971, 111, 233-235.
- [24.] SUN, Y., PIGNATELLO, J. J. J., Agric. Food Chem. 1992, 40, 322-327.
- [25.] GAUDY, GAUDY, 1980
- [26.] NEYENS, E., BAEYENS, J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, Journal of Hazardous materials B98, 2003, 33-50.
- [27.] TEEL, A. L., WATTS, R. J., Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent, Journal of Hazardous Materials B94, 2002, 179 – 189.
- [28.] KALUSKY, UDELL
- [29.] PENNELL et. al., 1993
- [30.] TEEL, A. L., WARBERG, Ch. R., ATKINSON, D. A., WATTS, R. J., Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene, Wat.Res. Vol. 35, No. 4, pp. 997 – 984, 2001.
- [31.] XU, X., THOMSON, N. R., An evaluation of the green chelant EDDS to enhance stability of hydrogen peroxide in the presence of aquifer solids, Chemosphere, 2007, 755 – 762.
- [32.] LINDSEY, M. E., TARR, M. A., Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide, Chemosphere 41, 2000, 409 – 417.
- [33.] VOELKER, B. M., SULYBERGER, B., Effects of Fulvic Acid on Fe(II) Oxidation by Hydrogen peroxide, Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 1106-1114.
- [34.] SMITH, B. A., TEEL, A. L., WATTS, R. J., Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent, Journal of Contaminant Hydrology 85, 2006, 229 – 246.
- [35.] KWAN, W. P., VOELKER B. M., Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite, Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 1467-1476.
- [36.] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Ligand>
- [37.] QUAN, H.N., TEEL, A.L., WATTS, R.J., Effect of contaminant hydrophobicity on hydrogen peroxide dosage requirements in the Fenton-like treatment of soils Journal of Hazardous Materials, B102, 2003, 277–289.
- [38.] Kompendium Sanačních technologií, Ekomonitor, 2005
- [39.] Metodická příručka pro použití oxidačních technologií in – situ. Ministerstvo životního prostředí, 2006.
- [40.] PITTER, P. Hydrochemie. Praha 1999, Vydavatelství VŠCHT

[41.] KUBAL, M., JANDA, V., BENEŠ, P., HENDRYCH, J. Metoda in – situ chemické oxidace a její použití při nápravě starých ekologických zátěží, Chemické listy 102, 2008, 493 – 499.

[42.] WATTS, R. J., HESS, T. F., TELL, A. L. Final Report: Fenton-Like Reductions for the Enhanced Desorption and Degradation of Biorefractory Contaminants. Journal of Hazardous Materials. 2002, vol. 94, number (2), page 179 – 189.

[43.] [www://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/Zdena/reakcni_kinetika/index.html](http://www.cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/Zdena/reakcni_kinetika/index.html)

[44.] ww.vscht.cz/tvp/download/Laborator_oboru_Fentonova_reakce.pdf

[45.] WATTS, R. J., FINN, D. D., CUTLER, L. M., SCHMIDT, J. T., TEEL, A. L., Enhanced stability of hydrogen peroxide in the presence of subsurface solids, Journal of Contaminant hydrology, 91, 2007, 312 – 326.

[46.] <http://www.cojeco.cz>

[47.] AFANAS'EV, 1989

[48.] TYRE et. al. 1991

[49.] <http://www.unilever.com>

[50.] BUYUKSONMEZ et al. 1998

[51.] WATTS et. al. 2003

[52.] <http://www.irz.cz/>

[53.] www.wikipedia.org

[54.] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>

[55.] McCARTHY, J. F., WILLIAMS, T. M., LIANG, L., JARDINE, P. M., LOUWANDA, W. J., TAYLOR, D. L., PALUMBO, A. V., COOPER, L. W., Mobility of natural organic matter in a study aquifer. Environ. Sci. Technol., 1993, 27 (4), pp 667 – 676.

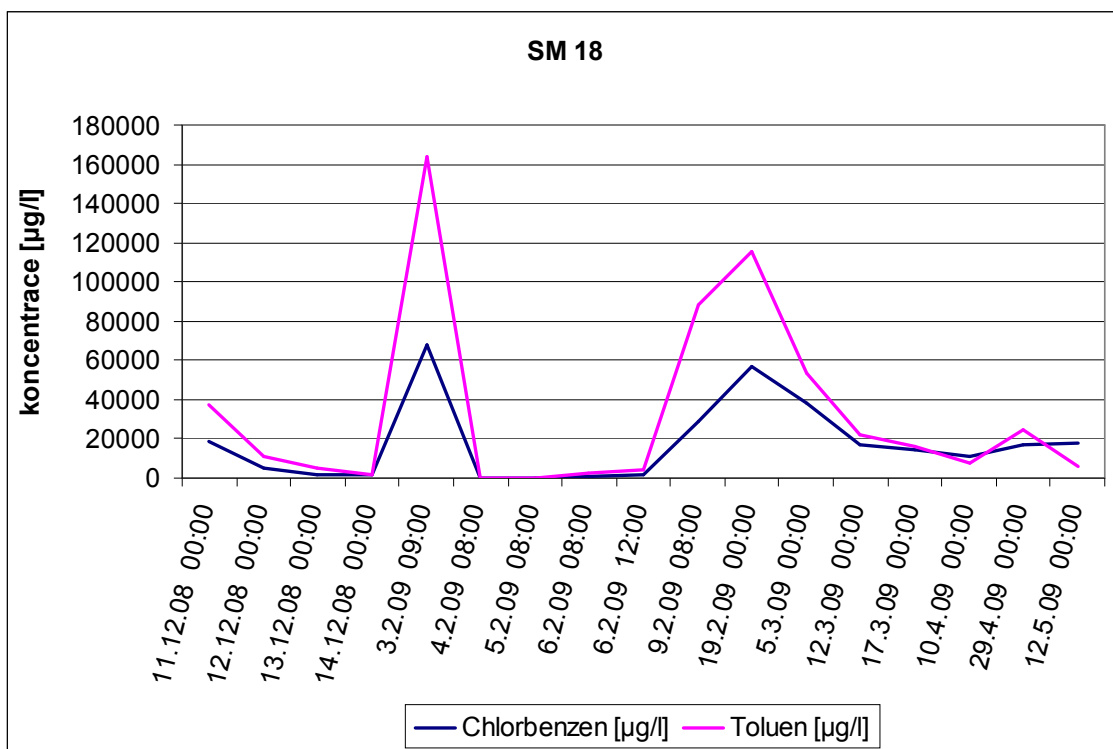
[56.] www.old.lf3.cuni.cz/chemie/cesky/materialy_B/chromatografie.doc

[57.] Provozně – manipulační řád terénních zkoušek v areálu společnosti FARMAK, a.s. pro sanaci podzemních vod, sdružení „SANACE FARMAKU OLOMOUC“, Olomouc září 2008

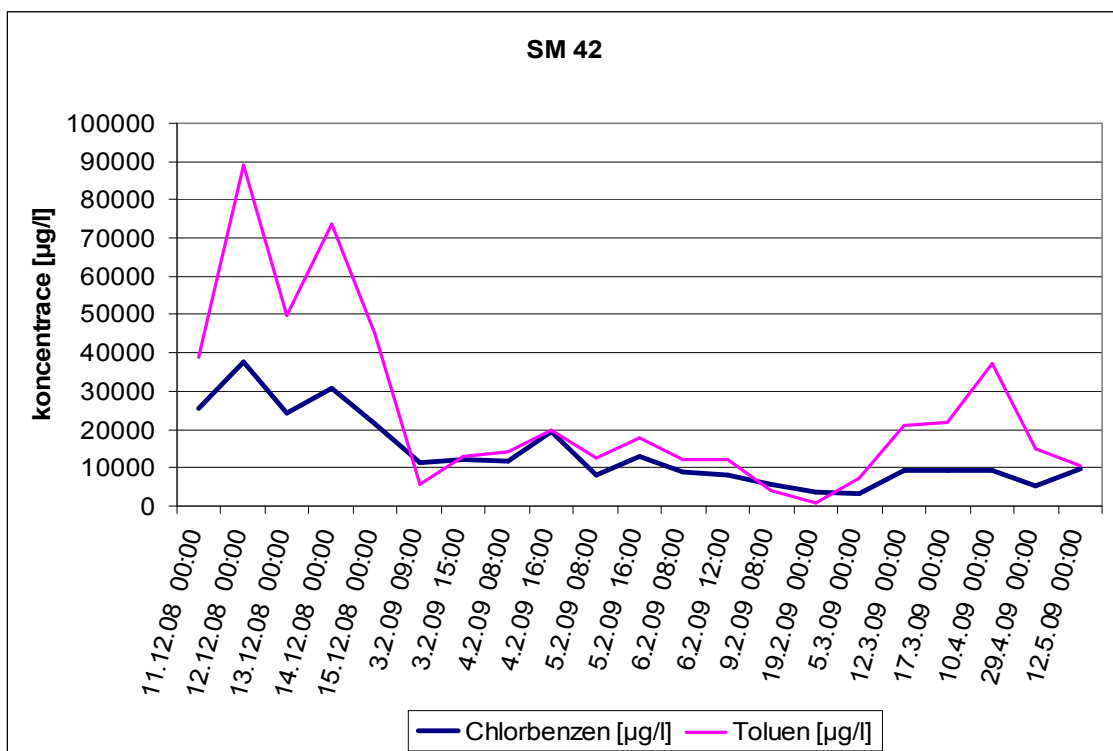
[58.] <http://www.genscan.com/cz/oxidacni-stres>

[59.] <http://ach.upol.cz/ulohy/zakladniACH/Manganometrie.pdf>

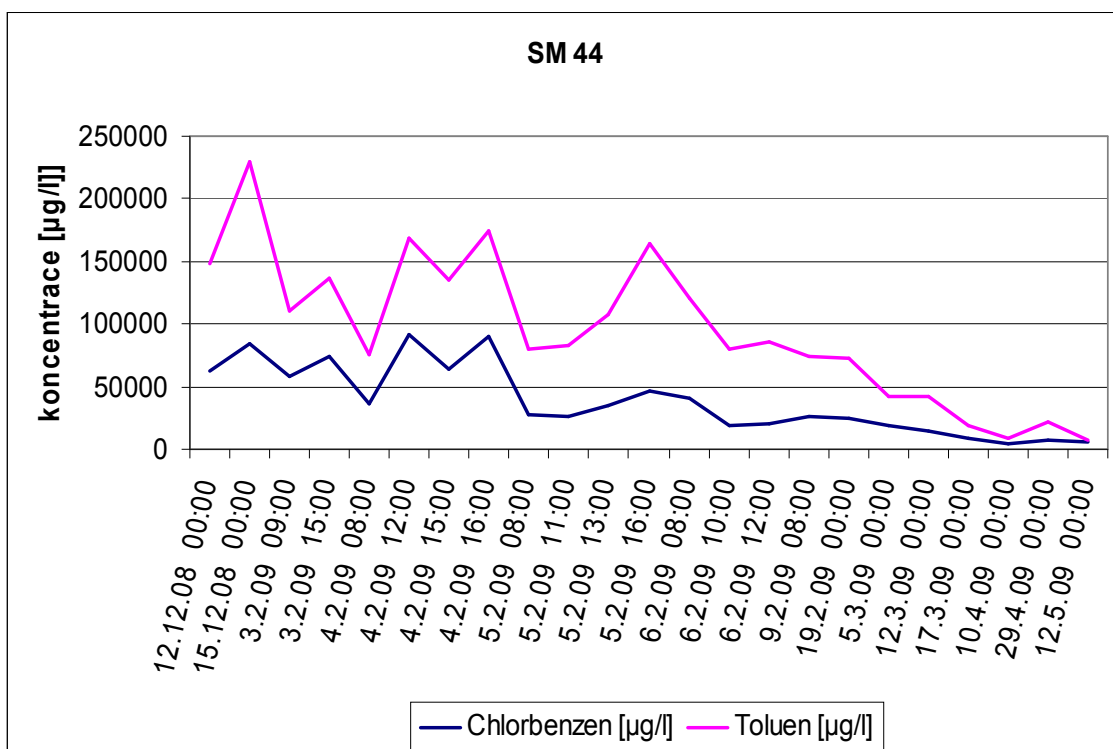
Grafická příloha diplomové práce



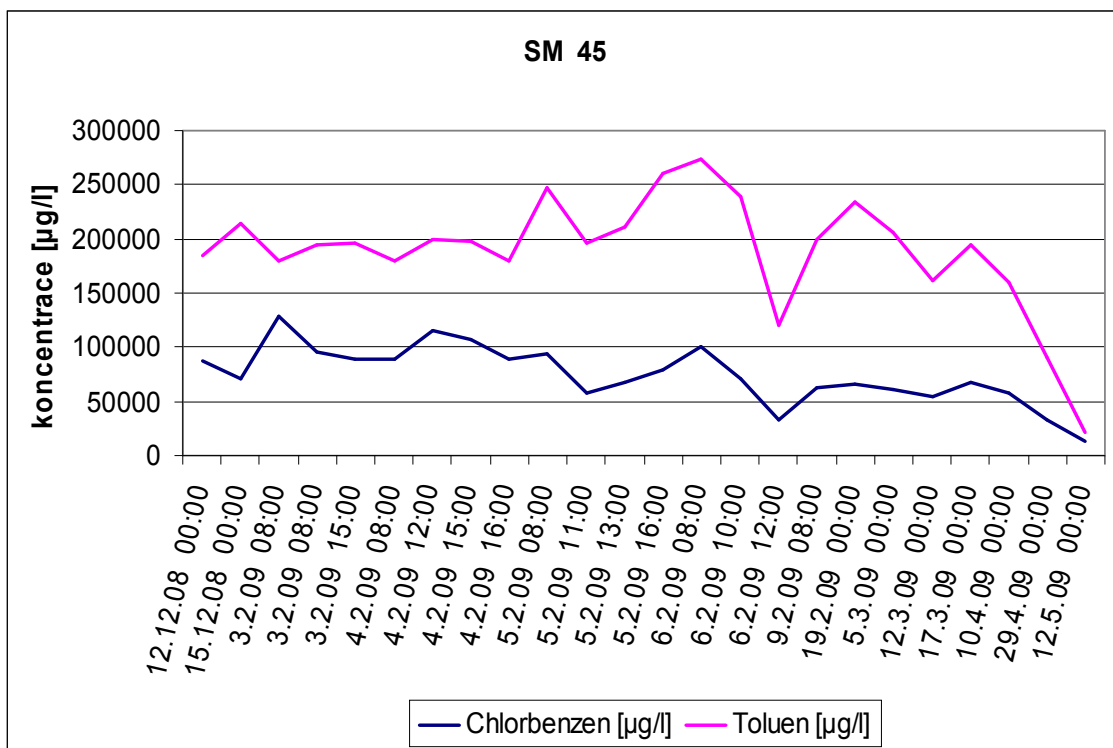
Graf 18. Vývoj koncentrací SM – 18



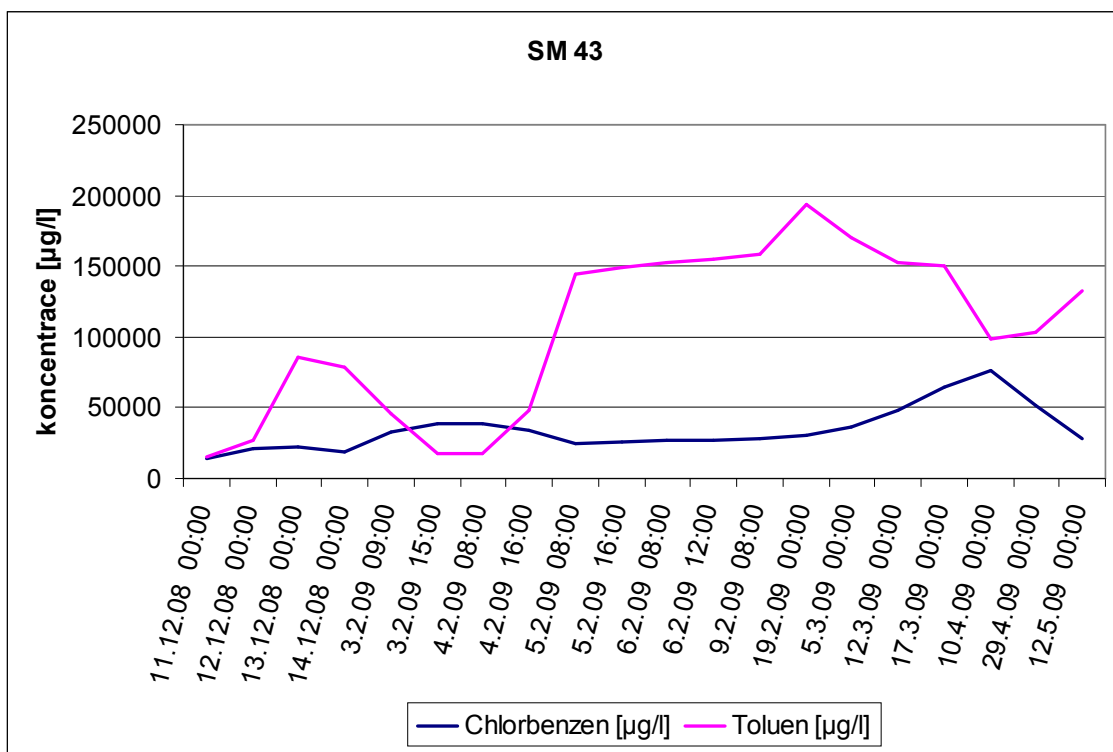
Graf 19. Vývoj koncentrací SM – 42



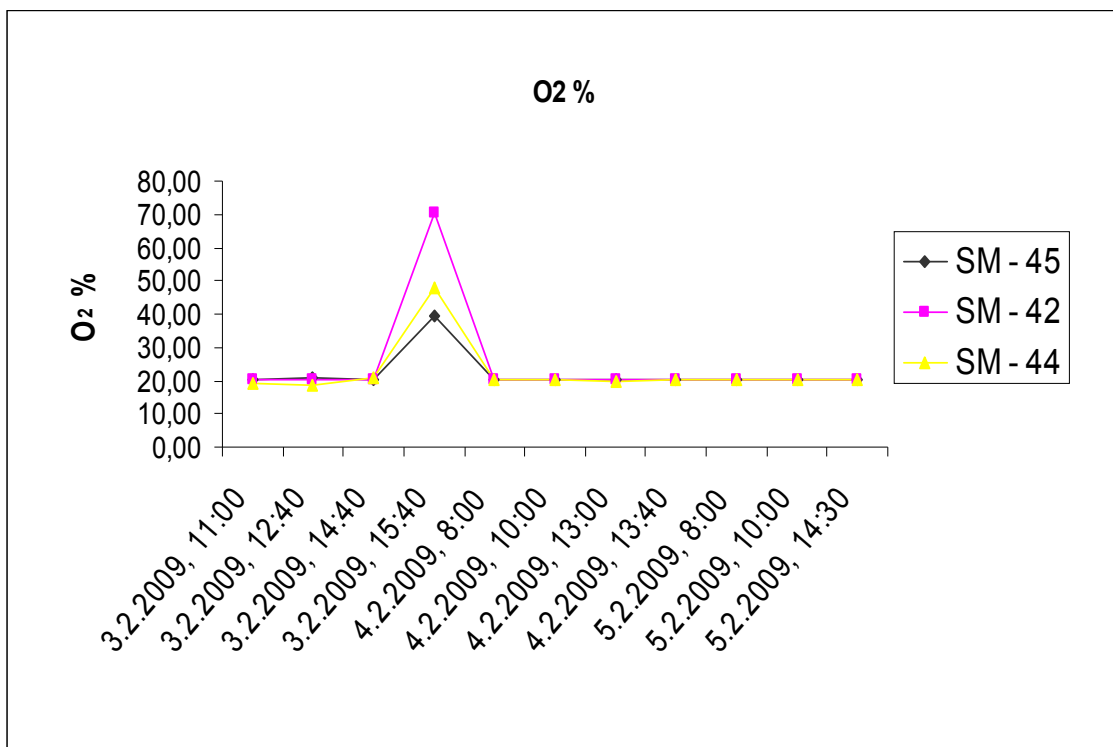
Graf 20. Vývoj koncentrací SM – 44



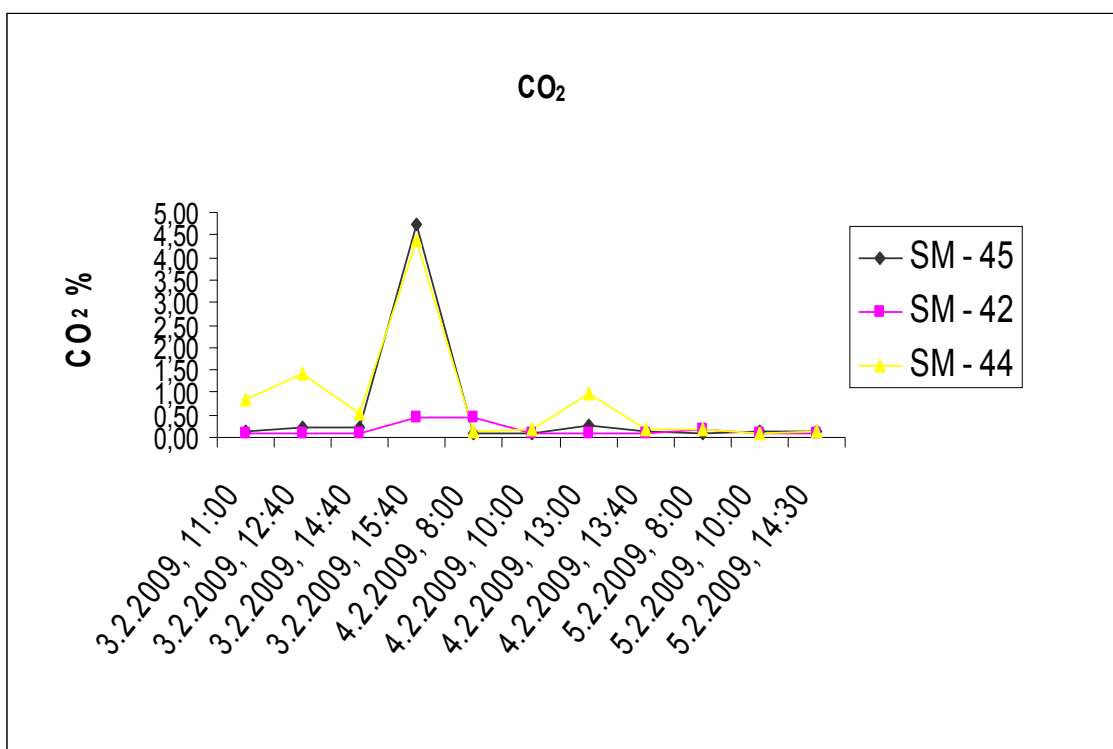
Graf 21. Vývoj koncentrací SM - 45



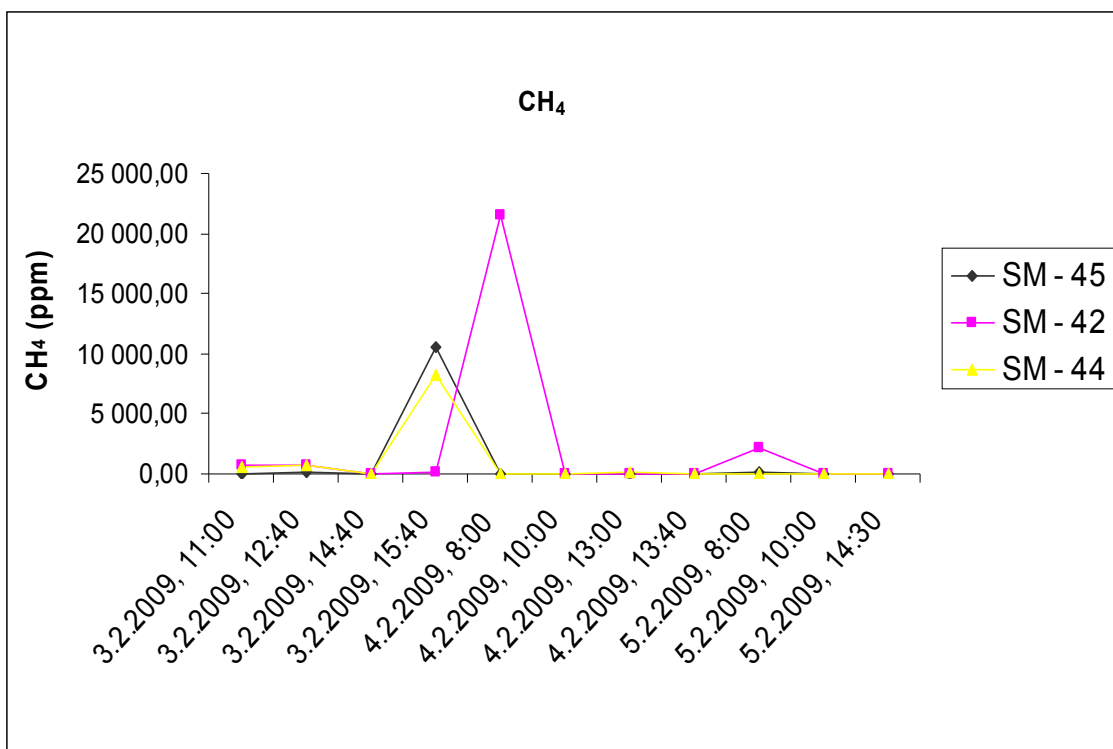
Graf 22. Vývoj koncentrací SM - 43



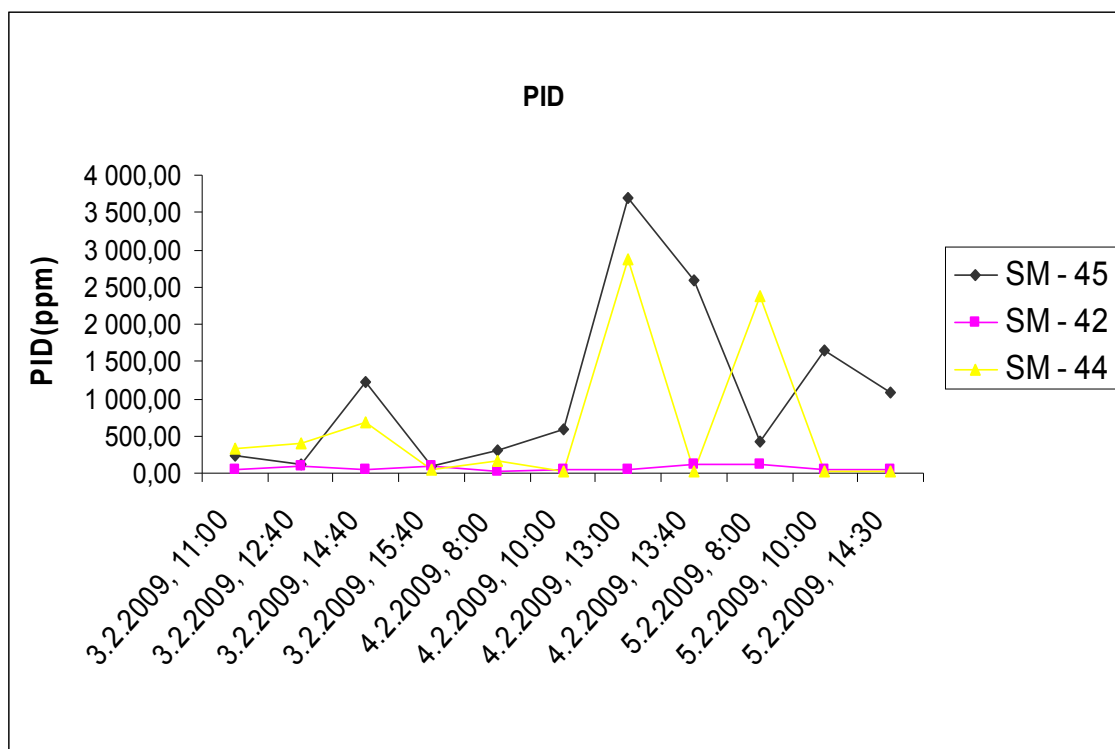
Graf 23. Vývoj kyslíku v pozorovacích vrtech



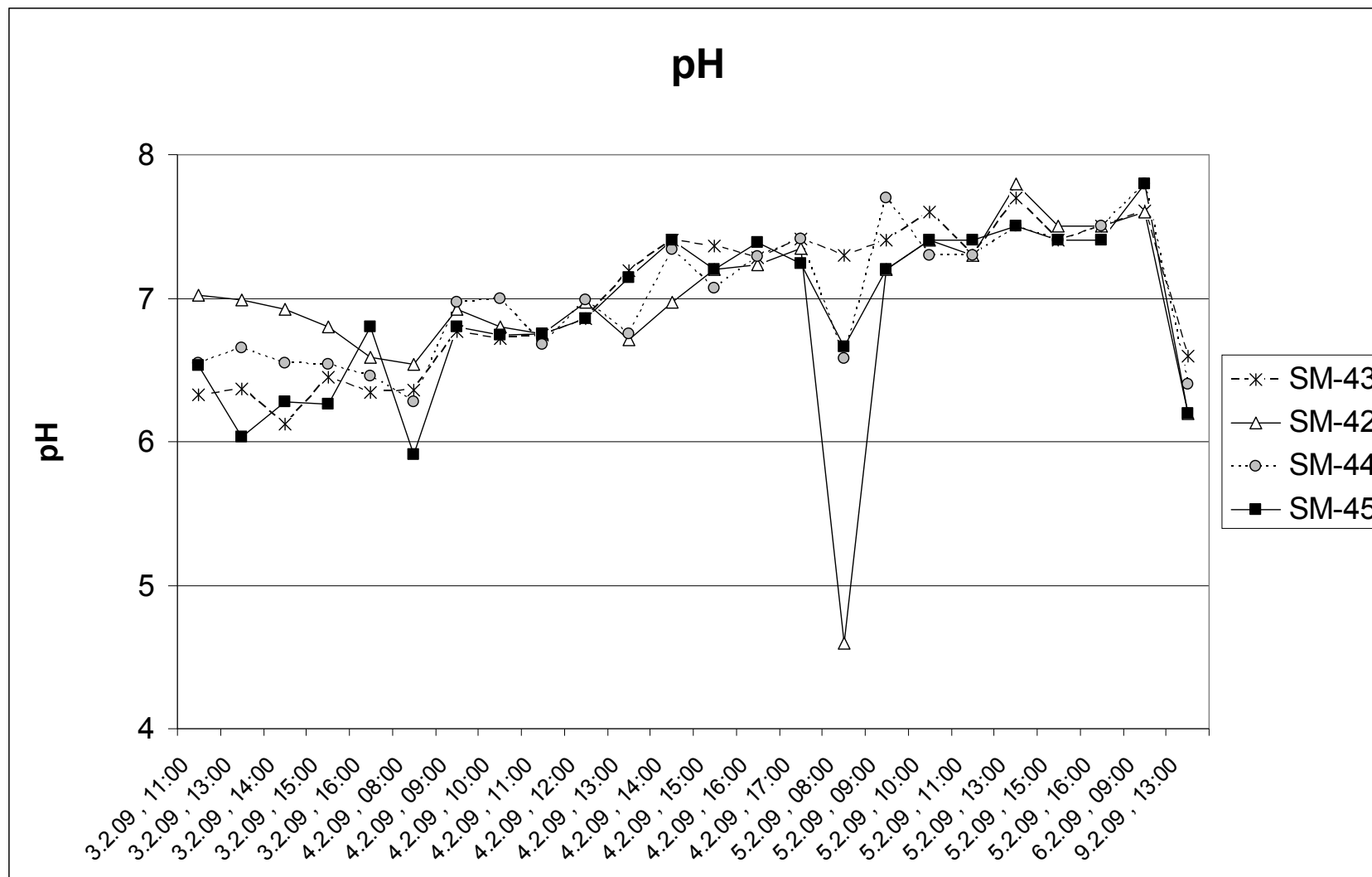
Graf 24. Vývoj CO₂ v pozorovacích vrtech



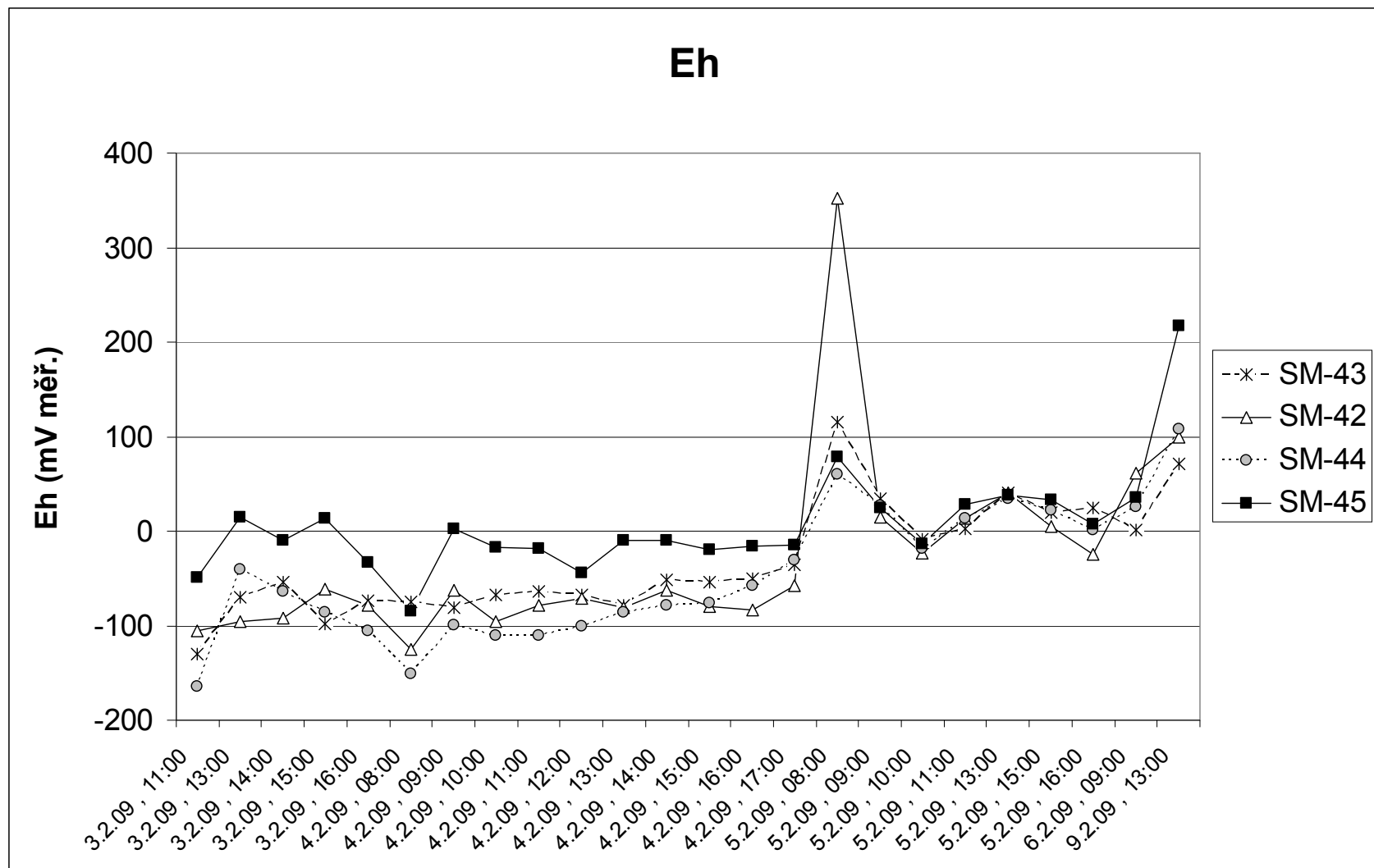
Graf 25. Vývoj metanu v pozorovacích vrtech



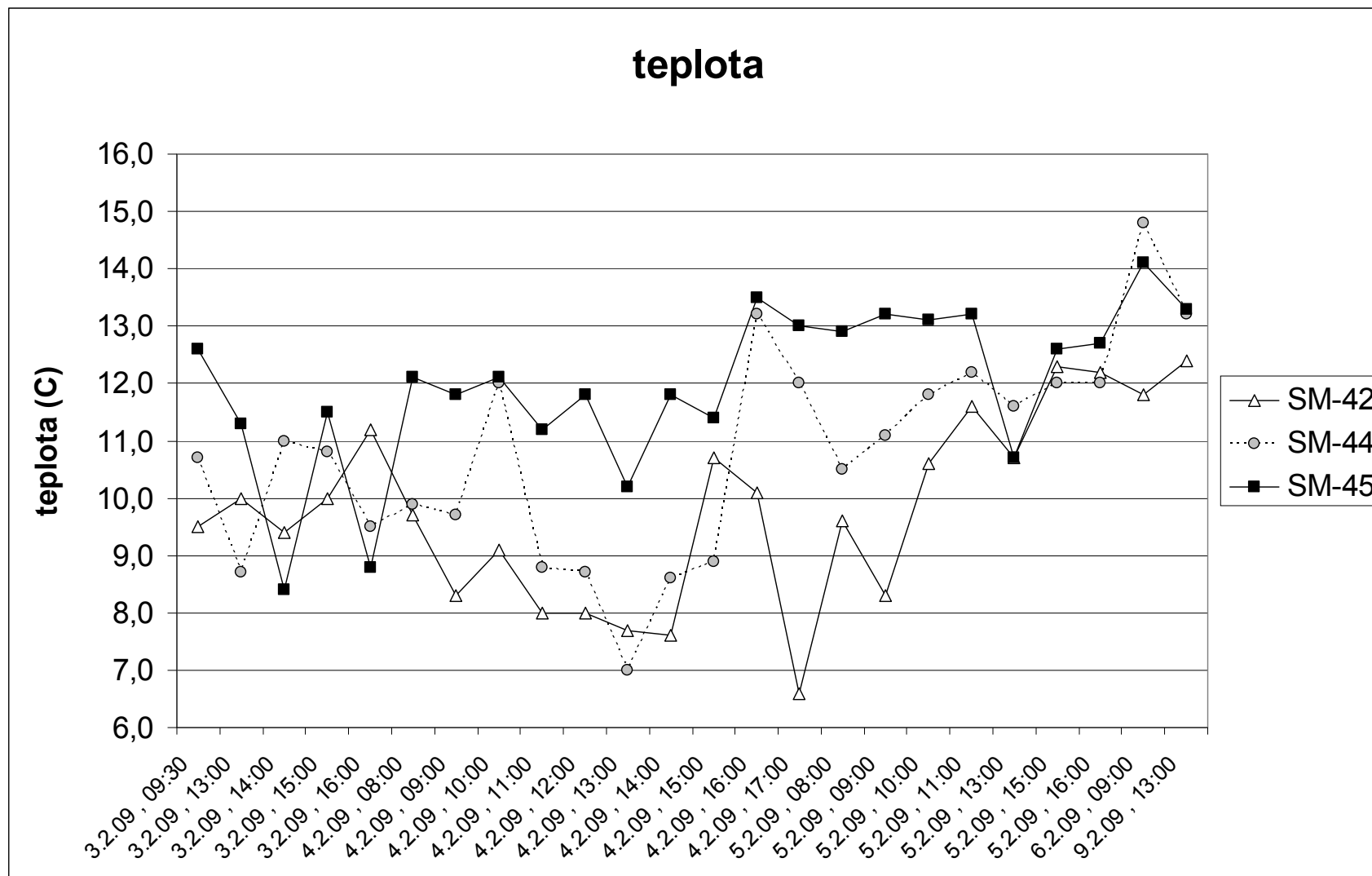
Graf 26. Vývoj PID v pozorovacích vrtech



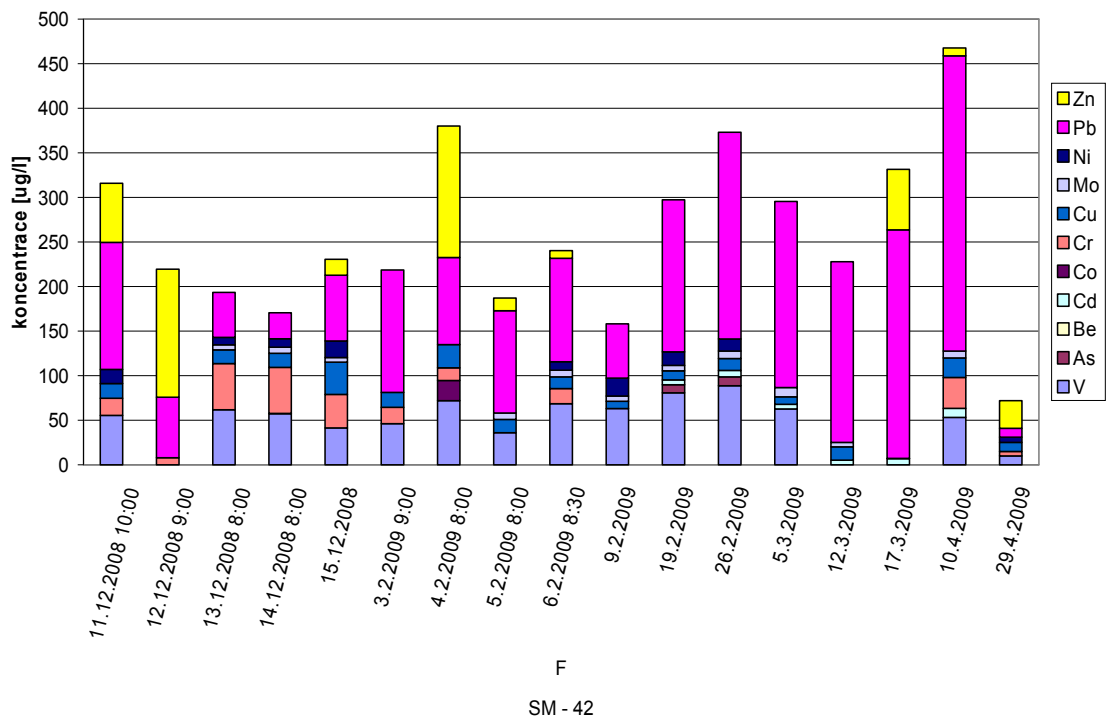
Graf 27. Vývoj pH v pozorovacích vrtech



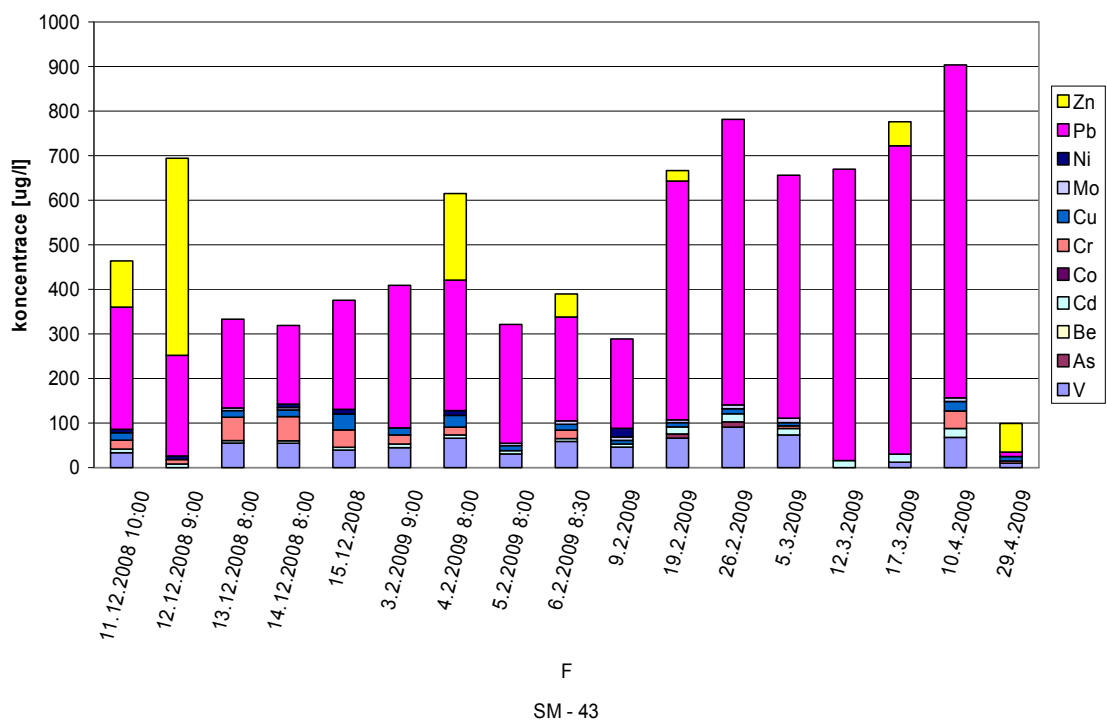
Graf 28. Vývoj Eh



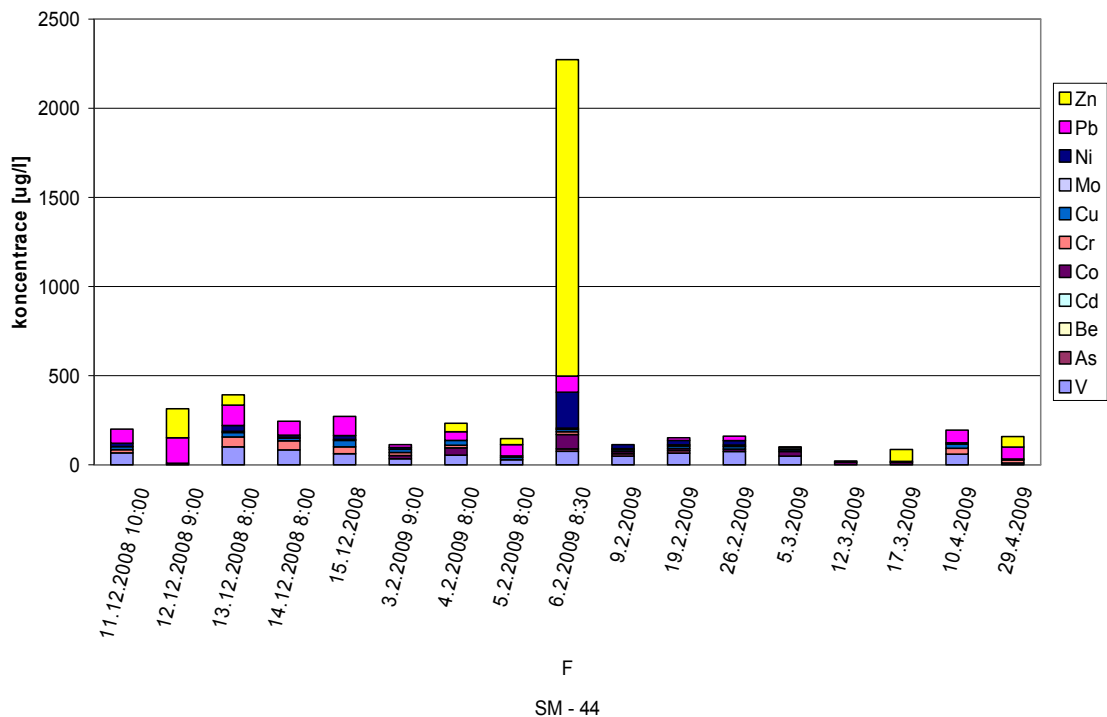
Graf 29. Vývoj Teploty



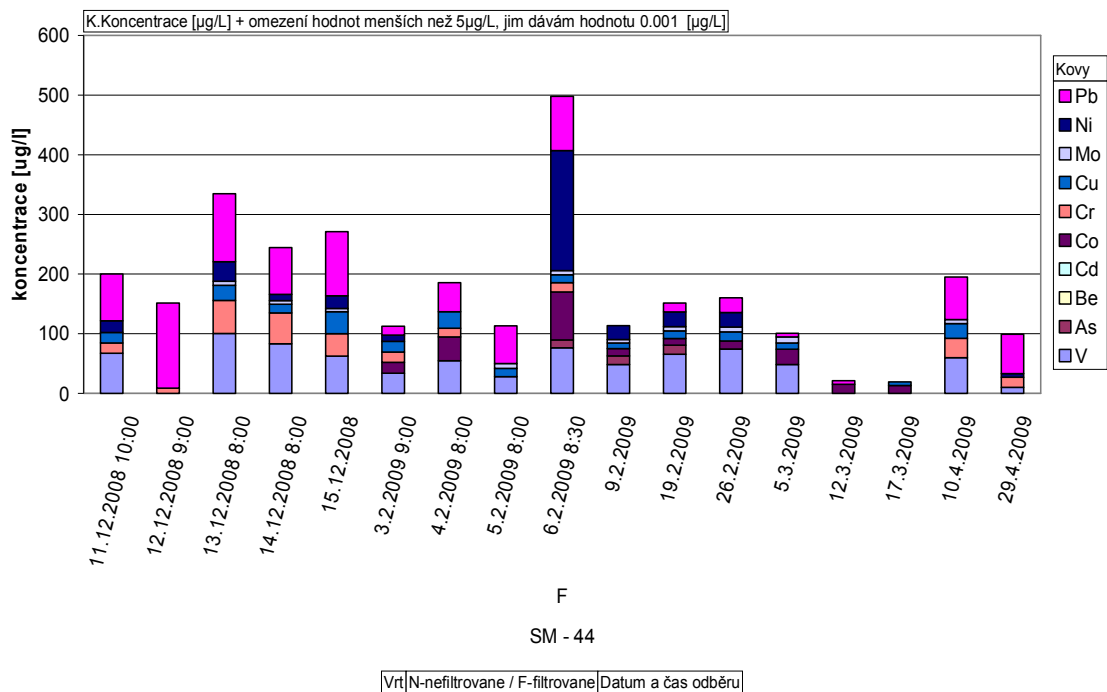
Graf 30. Těžké kovy SM – 42



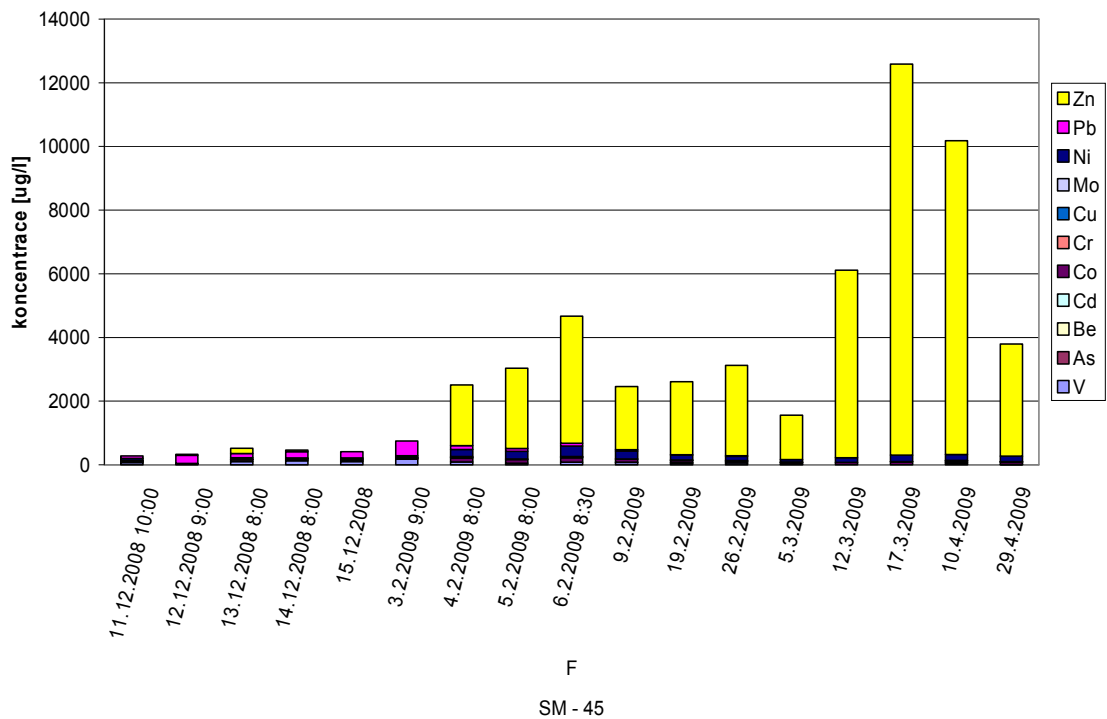
Graf 31. Těžké kovy SM – 43



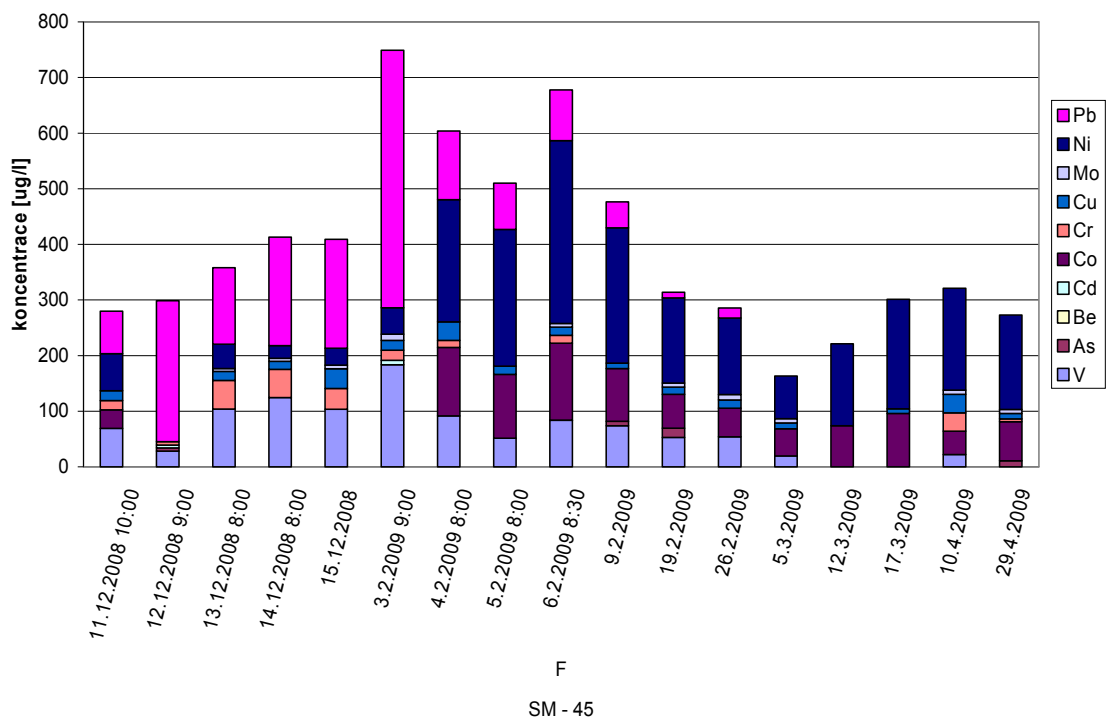
Graf 32. Těžké kovy SM – 44



Graf 33. Těžké kovy SM – 44 bez Zn.



Graf 34. Těžké kovy SM - 45



Graf 35. Těžké kovy SM – 45 bez Zn

Tabulka 14. Statistika odběru

ozn.vz.	chlorbenzen	toluen
	[ug/l]	
F – 1	3561,00	5325,00
F – 2	3181,00	4797,50
F – 3	3042,00	4430,50
F – 4	3126,00	4616,50
F – 5	3127,50	4709,50
F – 6	3238,00	4716,50
F – 7	3137,00	4658,00
F – 8	3677,50	5320,00
F – 9	3269,00	4880,00
F – 10	3541,50	4408,50
Průměr	3290,05	4786,20
směrodatná odchylka	209,78	301,55
Rozptyl	48898,97	101036,46
průměrná odchylka	181,97	235,54

Laboratorní práce byly prováděny s přesností $(3290 \pm 209)\text{ug/l}$. Průměrná odchylka ukazuje validitu dosaženého výsledku.

Tabulka 15. Limity kovů v podzemních vodách zdroj: MŽP

Kov	A [µg/l]	B [µg/l]	C [µg/l]
Al	100	250	400
As	5	50	100
Ba	50	1000	2000
Be	0,2	1	2,5
Cd	1,5	5	20
Co	20	100	200
Cr ^{III+VI}	3	150	300
Cr ^{VI}	1	35	75
Cu	20	200	500
Hg	0,1	2	5
Mo	5	180	350
Ni	20	100	200
Pb	20	100	200
V	50	150	300
Zn	150	1500	5000

Tabulka 16. Výsledky těkavé organické látky

vrt	datum	Chlorbenzen	Toluen	vrt	datum	Chlorbenzen	Toluen
		[µg/l]				[µg/l]	
SM - 18	11.12.2008	19000	37500	SM - 43	5.2.2009	24670	144080
	12.12.2008	5334	10750		6.2.2009	27160	152290
	13.12.2008	1796	5365		9.2.2009	28340	158500
	14.12.2008	2000	2038,5		19.2.2009	30205	193150
	3.2.2009	68130	164030		5.3.2009	36120	170550
	4.2.2009	100	58,27		12.3.2009	47715	152000
	5.2.2009	122,3	422,9		17.3.2009	64400	150400
	6.2.2009	813,5	2253		10.4.2009	76550	98350
	9.2.2009	29040	88550		29.4.2009	52000	103800
	19.2.2009	56470	115490		12.5.2009	27665	132300
	5.3.2009	38550	53750	SM - 44	12.12.2008	62200	148700
	12.3.2009	17180	22260		15.12.2008	84400	229000
	17.3.2009	14830	16060		3.2.2009	58530	110050
	10.4.2009	10930	7725		4.2.2009	36080	75270
	29.4.2009	17150	24950		5.2.2009	26985	79250
	12.5.2009	18130	6285		6.2.2009	40150	120000
SM - 42	11.12.2008	25480	38890		9.2.2009	26725	74650
	12.12.2008	37690	89230		19.2.2009	24310	73250
	13.12.2008	24420	49645	5.3.2009	19225	42395	
	14.12.2008	30730	73800	12.3.2009	15210	42205	
	15.12.2008	21280	44780	17.3.2009	8210	18560	
	3.2.2009	11344	5791	10.4.2009	4454	8635	
	4.2.2009	11870	14034	29.4.2009	7840	21275	
	5.2.2009	8103	12699	12.5.2009	5584	7690	
	6.2.2009	8915	12024	SM - 45	12.12.2008	87400	184250
	9.2.2009	5746	3913		15.12.2008	70200	213500
19.2.2009	3593	860,9	3.2.2009		223650	375070	
5.3.2009	3186	7215	4.2.2009		89200	180200	
12.3.2009	9197	20920	5.2.2009		94300	247100	
17.3.2009	9441	21985	6.2.2009		100100	273500	
10.4.2009	9370	37125	9.2.2009		61900	200050	
29.4.2009	5197	14880	19.2.2009		65800	234000	
12.5.2009	9557	10578	5.3.2009		61250	205850	
SM - 43	11.12.2008	14022	15203		12.3.2009	53950	161950
	12.12.2008	20757	26601	17.3.2009	67600	195250	
	13.12.2008	22380	85710	10.4.2009	57550	159200	
	14.12.2008	18570	78140	29.4.2009	33235	91450	
	3.2.2009	32284	45942	12.5.2009	12865	21540	
	4.2.2009	39068	17604				
	5.2.2009	24670	144080				

Tabulka 17. Výsledky Těžké kovy

vrt	datum	V	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	Fe
		[ug/l]											[mg/l]
SM - 18	11.12.2008	63,911	0,001	0,001	0,001	0,001	18,686	16,948	0,001	24,070	87,053	11,541	13,692
	12.12.2008	0,001	276,791	0,001	44,537	784,249	287,068	1405,034	75,543	5444,698	1207,243	109093,900	299,126
	13.12.2008	0,001	121,766	0,001	44,257	--	669,362	1008,497	250,565	5696,929	1817,753	49440,800	0,000
	14.12.2008	0,001	68,213	0,001	25,565	445,106	859,638	1000,928	288,632	4002,467	1064,717	36676,083	296,417
	15.12.2008	0,001	213,080	6,252	32,386	952,155	1293,600	1335,745	478,240	5202,754	1314,293	63880,407	303,574
	3.2.2009	12,563	0,001	0,001	0,001	0,001	20,793	15,916	0,001	46,612	144,886	421,100	43,993
	4.2.2009	0,001	11,404	5,459	0,001	543,312	321,761	379,876	54,054	2265,643	113,741	5519,070	12,218
	5.2.2009	0,001	6,650	0,001	5,662	803,077	665,857	342,040	127,730	3513,814	259,518	18900,622	52,298
	6.2.2009	0,001	37,691	0,001	13,436	547,426	580,966	306,135	94,483	3194,107	582,073	19767,142	152,147
	9.2.2009	0,001	90,022	0,001	11,669	524,201	353,568	404,710	69,973	2154,051	374,315	24025,042	101,086
	19.2.2009	0,001	31,763	0,001	16,675	0,001	63,299	163,533	21,705	485,562	582,361	9660,011	156,745
	26.2.2009	0,001	6,189	0,001	6,496	0,001	56,997	77,103	10,010	190,177	175,752	3522,163	47,347
	5.3.2009	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	21,034	30,033	8,758	85,252	81,762	1196,434	35,268
	12.3.2009	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	43,073	5,094	57,422	33,440	547,805	23,502
	17.3.2009	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	7,742	0,001	50,858	67,482	482,749	25,794
	10.4.2009	36,156	0,001	0,001	7,294	0,001	35,151	22,588	8,297	0,001	244,348	0,001	62,242
	29.4.2009	10,000	10,000	0,001	0,001	10,000	5,000	10,000	20,000	18,000	10,000	46,000	--
SM - 42	11.12.2008	55,516	0,001	0,001	0,001	0,001	19,081	16,532	0,001	15,892	142,441	66,463	30,341
	12.12.2008	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	7,892	0,001	0,001	0,001	67,967	143,504	17,037
	13.12.2008	61,730	0,001	0,001	0,001	0,001	51,733	15,430	5,611	8,369	50,635	0,001	10,695
	14.12.2008	57,575	0,001	0,001	0,001	0,001	51,712	15,708	6,997	9,336	29,201	0,001	8,212
	15.12.2008	41,390	0,001	0,001	0,001	0,001	37,459	36,342	5,230	18,390	73,911	17,815	7,000
	3.2.2009	46,186	0,001	0,001	0,001	0,001	18,290	16,829	0,001	0,001	137,215	0,001	34,082
	4.2.2009	71,884	0,001	0,001	0,001	22,793	14,184	25,945	0,001	0,001	97,814	147,425	9,903
	5.2.2009	35,976	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	14,825	7,362	0,001	114,745	14,235	16,153
	6.2.2009	68,478	0,001	0,001	0,001	0,001	17,090	13,098	7,368	9,528	116,033	8,733	16,320
	9.2.2009	63,093	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	8,157	5,887	20,090	60,976	0,001	17,624
	19.2.2009	80,731	9,156	0,001	5,382	0,001	0,001	10,187	6,117	15,117	170,617	0,001	44,065
	26.2.2009	88,776	9,889	0,001	7,259	0,001	0,001	13,384	8,257	13,586	231,992	0,001	57,214
	5.3.2009	62,742	0,001	0,001	5,175	0,001	0,001	8,214	10,485	0,001	208,932	0,001	57,804
	12.3.2009	0,001	0,001	0,001	5,153	0,001	0,001	14,927	5,018	0,001	202,751	0,001	53,158
	17.3.2009	0,001	0,001	0,001	7,121	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	256,459	67,963	61,341
	10.4.2009	53,077	0,001	0,001	10,365	0,001	34,420	22,122	7,594	0,001	331,141	8,978	97,054
	29.4.2009	10,000	0,001	0,001	0,001	0,001	5,000	10,000	0,001	6,000	10,000	31,000	--
SM - 43	11.12.2008	33,316	0,001	0,001	8,110	0,001	19,950	16,768	0,001	7,954	274,197	103,522	73,484
	12.12.2008	0,001	0,001	0,001	8,220	0,001	9,996	0,001	0,001	8,181	225,774	441,750	66,070
	13.12.2008	55,240	0,001	0,001	5,597	0,001	52,309	15,040	5,549	0,001	199,475	0,001	53,884
	14.12.2008	54,756	0,001	0,001	5,466	0,001	54,172	15,002	5,460	7,695	176,483	0,001	51,257
	15.12.2008	39,288	0,001	0,001	6,376	0,001	39,021	35,462	0,001	10,631	244,885	0,001	53,214
	3.2.2009	44,574	0,001	0,001	8,342	0,001	20,450	15,835	0,001	0,001	319,697	0,001	87,006
	4.2.2009	65,963	0,001	0,001	7,132	0,001	17,844	26,334	0,001	10,846	292,557	194,425	69,313
	5.2.2009	30,809	0,001	0,001	7,122	0,001	0,001	11,305	5,582	0,001	266,614	0,001	64,946
	6.2.2009	58,989	0,001	0,001	6,134	0,001	18,919	13,339	7,814	0,001	232,704	51,727	58,894
	9.2.2009	46,375	0,001	0,001	6,575	0,001	0,001	8,357	7,563	19,428	200,440	0,001	61,973
	19.2.2009	66,162	9,323	0,001	16,140	0,001	0,001	9,361	6,135	0,001	535,875	23,709	152,525
	26.2.2009	90,831	11,706	0,001	18,301	0,001	0,001	11,475	8,286	0,001	641,068	0,001	169,665
	5.3.2009	73,427	0,001	0,001	14,181	0,001	6,192	6,945	10,078	0,001	545,340	0,001	171,218
	12.3.2009	0,001	0,001	0,001	16,010	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	653,873	0,001	171,831
	17.3.2009	12,312	0,001	0,001	17,820	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	692,225	53,591	168,598
	10.4.2009	67,860	0,001	0,001	19,868	0,001	39,615	21,240	7,843	0,001	747,056	0,001	--
	29.4.2009	10,000	0,001	0,001	0,001	0,001	5,000	10,000	0,001	0,001	10,000	64,000	--
SM - 44	11.12.2008	67,159	0,001	0,001	0,001	0,001	17,505	17,419	0,001	19,482	78,611	0,001	11,114
	12.12.2008	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	8,892	0,001	0,001	0,001	142,391	163,683	22,780
	13.12.2008	100,335	0,001	0,001	0,001	0,001	55,599	25,296	6,796	32,592	114,010	58,209	18,551
	14.12.2008	83,178	0,001	0,001	0,001	0,001	51,722	14,619	5,887	10,610	78,483	0,001	12,364
	15.12.2008	62,421	0,001	0,001	0,001	0,001	37,754	36,639	5,405	21,504	107,215	0,001	10,863
	3.2.2009	33,897	0,001	0,001	0,001	18,242	17,097	18,116	0,001	10,398	14,881	0,001	2,545
	4.2.2009	54,618	0,001	0,001	0,001	40,021	14,574	27,703	0,001	0,001	48,629	47,782	2,143
	5.2.2009	28,169	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	13,754	8,056	0,001	63,163	34,273	6,796
	6.2.2009	76,322	13,198	0,001	0,001	80,650	15,423	13,208	6,953	201,120	91,091	1774,402	7,312
	9.2.2009	48,301	14,471	0,001	0,001	12,313	0,001	9,510	5,592	23,277	0,001	0,001	2,595
	19.2.2009	65,704	15,062	0,001	0,001	11,257	0,001	12,836	6,991	24,748	14,916	0,001	3,300
	26.2.2009	74,194	0,001	0,001	0,001	13,840	0,001	14,972	8,084	24,325	24,835	0,001	2,078
	5.3.2009	48,217	0,001	0,001	0,001	25,926	0,001	10,280	10,327	0,001	5,987	0,001	1,674
	12.3.2009	0,001	0,001	0,001	0,001	15,230	0,001	0,001	0,001	0,001	6,042	0,001	1,446
	17.3.2009	0,001	0,001	0,001	0,001	13,234	0,001	6,183	0,001	0,001	0,001	66,018	1,988
	10.4.2009	59,993	0,001	0,001	0,001	0,001	32,437	24,574	6,647	0,001	71,429	0,001	1,034
	29.4.2009	10,000	0,001	0,001	0,001	0,001	17,000	0,001	0,001	6,000	66,000	59,000	--
SM - 45	11.12.2008	68,960	0,001	0,001	0,001	33,531	16,685	17,767	0,001	66,628	76,080	0,001	7,923
	12.12.2008	28,113	5,785	0,001	5,080	0,001	6,188	0,001	0,001	0,001	253,503	30,296	35,872
	13.12.2008	103,960	0,001	0,001	0,001	0,001	51,493	16,050	5,097	43,951	137,299	159,741	19,999
	14.12.2008	124,555	0,001	0,001	0,001	0,001	50,825	14,184	5,537	22,754	195,197	48,720	27,429
	15.12.2008	103,456	0,001	0,001	0,001	0,001	37,263	35,551	6,363	30,632	195,832	0,001	20,650
	3.2.2009	183,424	0,001	0,001	8,068	0,001	17,956	17,783	11,149	47,613	462,810	0,001	77,774
	4.2.2009	91,688	0,001	0,001	0,001	122,899	12,576	33,585	0,001	219,478	123,570	1902,168	8,335

vrt	datum	V	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	Fe
		[ug/l]											[mg/l]
SM - 45	5.2.2009	51,505	0,001	0,001	0,001	114,695	0,001	14,795	0,001	245,781	83,220	2524,445	4,740
	6.2.2009	83,799	0,001	0,001	0,001	138,488	13,976	14,794	6,587	328,808	91,290	3988,250	4,144
	9.2.2009	73,835	7,859	0,001	0,001	94,885	0,001	9,829	0,001	243,379	46,513	1981,873	7,454
	19.2.2009	52,720	16,730	0,001	0,001	60,946	0,001	12,936	7,074	153,271	10,212	2298,174	5,721
	26.2.2009	53,915	0,001	0,001	0,001	51,539	0,001	14,693	9,736	137,505	18,045	2835,568	7,201
	5.3.2009	19,428	0,001	0,001	0,001	49,154	0,001	10,217	7,632	76,704	0,001	1392,252	6,318
	12.3.2009	0,001	0,001	0,001	0,001	73,871	0,001	0,001	0,001	147,293	0,001	5891,057	4,865
	17.3.2009	0,001	0,001	0,001	0,001	96,069	0,001	8,044	0,001	197,062	0,001	12284,134	6,036
	10.4.2009	21,979	0,001	0,001	0,001	42,062	32,965	33,247	7,753	182,948	0,001	9860,028	6,116
	29.4.2009	0,001	11,000	0,001	0,001	70,000	5,000	10,000	7,000	170,000	0,001	3520,000	--

Tabulka 18 Měření vzdušniný přístrojem Ecoprobe

Objekt	Datum	Čas	Venting při měření	Poznámka	O ₂	PID	CH ₄	T. P.	CO ₂
		hod.			(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
SM-18	11.12.2008	13:25	v	před zásakem	20,37	833,10	908,30	15 386,00	2 184,10
		14:50	v	po zásaku 1. dávky 100 l - 5 % H ₂ O ₂	79,60	244,10	395,10	21 868,00	102 204,00
		15:37	v	před zásakem	62,23	235,00	4 423,20	37 937,00	105 678,00
		17:05	v	po zásaku 2. dávky 100 l - 5 % H ₂ O ₂	83,67	273,70	0,00	3 303,60	53 382,00
	12.12.2008	8:00	v	před zásakem	26,81	271,50	0,00	1 034,70	27 365,00
		11:00	v	po zásaku 3. dávky 300 l - 5 % H ₂ O ₂	90,31	35,90	0,00	1 883,80	43 884,00
		12:00	v	po zásaku 3. dávky 300 l - 5 % H ₂ O ₂	85,34	48,20	0,00	4 940,10	62 879,00
		12:45	v	před zásakem	21,36	3 692,80	0,00	3 852,30	5 886,90
		13:50	v	po zásaku 4. dávky 500 l - 5 % H ₂ O ₂	87,13	86,80	0,00	1 792,30	44 886,00
		15:40	v	před zásakem	77,87	83,00	0,00	6 484,10	66 170,00
		17:40	v	po zásaku 5. dávky 500 l - 5 % H ₂ O ₂	83,15	32,00	0,00	2 695,70	45 382,00
	13.12.2008	8:40	v	před zásakem	20,81	0,00	0,00	35,50	1 609,60
		11:10	v	po zásaku 6. dávky 500 l - 5 % H ₂ O ₂	23,29	0,00	0,00	689,50	4 737,80
	3.2.2009	11:00	v	před zásakem	20,53	90,40	491,20	740,40	1 432,30
		12:40	v	po zásaku 1. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	87,08	5,30	10 599,00	21 440,00	56 341,00
		14:30	z	po zásaku 2. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	96,69	4,80	1 279,00	1 766,50	25 653,00
		15:40	z	po zásaku 3. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	90,93	17,70	0,00	926,80	43 634,00
	4.2.2009	8:00	z	před zásakem	32,48	48,00	0,00	5 093,00	21 560,00
		10:00	z	po zásaku 4. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	94,96	8,00	0,00	92,40	22 515,00
		13:00	z	po zásaku 5. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	25,58	15,90	0,00	16,80	2 433,50
		13:40	z	po zásaku 6. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	29,37	26,00	0,00	0,00	3 634,50
	5.2.2009	8:00	z	před zásakem	24,73	79,70	0,00	60,00	9 517,00
		10:00	z	po zásaku 7. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	94,69	1,10	0,00	0,00	13 096,00
		14:30	z	po zásaku 8. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	42,00	5,00	0,00	0,00	9 538,00
SM-42	11.12.2008	13:25	v	před zásakem	17,22	368,40	4 127,20	11 309,00	26 268,00
		14:50	v	po zásaku 1. dávky 100 l - 5 % H ₂ O ₂	22,66	3 496,30	8 877,60	30 963,00	34 487,00
		15:16	v	po zásaku 1. dávky 100 l - 5 % H ₂ O ₂	17,64	2 055,50	2 756,90	8 169,60	22 913,00
		15:37	v	před zásakem	20,22	3 649,30	0,00	3 578,60	1 671,30
		17:05	v	po zásaku 2. dávky 100 l - 5 % H ₂ O ₂	30,41	3 537,60	0,00	6 651,30	71 426,00
	12.12.2008	8:00	v	před zásakem	19,96	3 017,50	0,00	6 996,20	7 646,00
		11:00	v	po zásaku 3. dávky 300 l - 5 % H ₂ O ₂	24,56	2 610,70	925,90	8 907,70	10 871,00
		13:50	v	po zásaku 4. dávky 500 l - 5 % H ₂ O ₂	28,59	3 687,60	0,00	3 803,10	11 480,00
		17:40	v	po zásaku 5. dávky 500 l - 5 % H ₂ O ₂	24,32	3 528,80	430,00	3 804,50	5 055,70
	13.12.2008	8:40	v	před zásakem	20,58	0,00	0,00	3 436,00	2 380,70
		11:10	v	po zásaku 6. dávky 500 l - 5 % H ₂ O ₂	20,41	0,00	0,00	3 278,20	4 380,60
	3.2.2009	11:00	v	před zásakem	20,40	37,10	666,50	616,90	868,80
		12:40	v	po zásaku 1. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	20,19	83,20	788,20	886,80	981,20
		14:30	z	po zásaku 2. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	20,19	41,00	0,00	0,00	750,20
		15:40	z	po zásaku 3. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	70,20	94,10	94,10	512,30	4 604,40
	4.2.2009	8:00	v	před zásakem	20,39	28,40	21 461,00	30 669,00	4 483,70
		10:00	z	po zásaku 4. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	20,21	40,90	0,00	20,30	815,80
		13:00	z	po zásaku 5. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	20,05	40,30	0,00	0,00	974,10
		13:40	z	po zásaku 6. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	20,02	115,40	0,00	76,10	755,90
	5.2.2009	8:00	v	před zásakem	20,18	116,40	2 239,30	2 988,70	1 549,50
		10:00	z	po zásaku 7. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	20,26	46,60	0,00	0,00	778,00
		14:30	z	po zásaku 8. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	20,10	45,40	0,00	48,10	732,70
SM-44	11.12.2008	13:25	v	před zásakem	20,44	1 073,10	97,70	2 694,20	1 997,00
		14:50	v	po zásaku 1. dávky 100 l - 5 % H ₂ O ₂	27,96	818,30	13 328,00	63 082,00	41 430,00
		15:16	v	po zásaku 1. dávky 100 l - 5 % H ₂ O ₂	24,83	912,30	5 879,80	29 372,00	27 669,00
		15:37	v	před zásakem	16,88	3 662,20	0,00	15 620,00	29 237,00
		17:05	v	po zásaku 2. dávky 100 l - 5 % H ₂ O ₂	82,66	3 626,00	0,00	3 200,60	53 185,00
	12.12.2008	8:00	v	před zásakem	20,12	3 248,70	509,20	7 391,60	7 278,10
		11:00	v	po zásaku 3. dávky 300 l - 5 % H ₂ O ₂	89,70	42,10	0,00	1 847,50	39 594,00
		13:50	v	před zásakem	85,98	65,50	0,00	1 748,10	39 675,00
		17:40	v	po zásaku 5. dávky 500 l - 5 % H ₂ O ₂	81,63	0,70	0,00	2 310,90	48 276,00
	13.12.2008	8:40	v	před zásakem	20,49	0,00	0,00	3 033,50	2 077,90
	3.2.2009	11:00	v	před zásakem	19,33	332,80	571,10	1 480,80	8 417,20
		12:40	v	po zásaku 1. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	18,75	399,90	774,00	3 496,50	13 987,00
		14:30	z	po zásaku 2. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	20,90	694,10	0,00	1 219,20	5 301,00
		15:40	z	po zásaku 3. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	47,71	56,80	8 205,20	27 345,00	43 733,00
	4.2.2009	8:00	v	před zásakem	20,27	158,20	0,00	937,40	1 243,80
		10:00	z	po zásaku 4. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	20,15	18,20	0,00	0,00	1 636,00
		13:00	z	po zásaku 5. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	19,74	2 874,90	160,00	3 373,80	9 903,00
		13:40	z	po zásaku 6. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	20,01	34,30	0,00	0,00	1 621,30
	5.2.2009	8:00	v	před zásakem	20,24	2 384,70	0,00	1 610,60	1 549,00
		10:00	z	po zásaku 7. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	20,34	23,80	0,00	157,90	1 101,00
		14:30	z	po zásaku 8. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	20,47	24,40	0,00	0,00	1 149,60

Objekt	Datum	Čas	Venting při měření	Poznámka	O ₂	PID	CH ₄	T. P.	CO ₂
		hod.			(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
		14:50	v	po zásaku 1. dávky 100 l - 5 % H ₂ O ₂	79,08	132,70	439,50	16 558,00	110 633,00
		15:37	v	před zásakem	19,87	3 623,40	0,00	15 028,00	24 425,00
		17:05	v	po zásaku 2. dávky 100 l - 5 % H ₂ O ₂	85,41	339,80	0,00	2 854,80	52 137,00
	12.12.2008	8:00	v	před zásakem	20,08	3 111,70	0,00	7 592,70	7 178,70
		11:00	v	po zásaku 3. dávky 300 l - 5 % H ₂ O ₂	88,67	60,90	0,00	2 777,10	47 629,00
		13:50	v	před zásakem	85,17	101,70	0,00	2 945,70	46 221,00
	13.12.2008	8:40	v	před zásakem	20,48	0,00	0,00	3 021,90	2 988,60
	3.2.2009	11:00	v	před zásakem	20,19	245,70	0,00	729,60	1 261,10
		12:40	v	po zásaku 1. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	20,58	123,80	80,00	471,20	2 039,00
		14:30	z	po zásaku 2. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	20,07	1 227,70	0,00	1 194,40	2 086,60
		15:40	z	po zásaku 3. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	39,19	95,70	10 579,00	46 741,00	47 458,00
	4.2.2009	8:00	v	před zásakem	20,17	312,10	0,00	461,10	854,40
		10:00	z	po zásaku 4. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	20,14	578,90	0,00	770,80	805,40
		13:00	z	po zásaku 5. dávky % 500 l - 5 % H ₂ O ₂	20,04	3 683,00	0,00	1 768,60	2 631,60
		13:40	z	po zásaku 6. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	20,11	2 590,60	0,00	1 290,60	1 258,20
	5.2.2009	8:00	v	před zásakem	20,23	415,80	97,10	97,10	1 039,30
		10:00	z	po zásaku 7. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	20,34	1 642,20	0,00	1 151,60	1 133,10
		14:30	z	po zásaku 8. dávky % 500 l - 7,5 % H ₂ O ₂	20,13	1 075,90	0,00	1 119,20	1 181,70
Poznámka: venting v provozu: 11.12.2008 – 15:24 – 15:36, 15:51 - 16:20, 17:28 - 18:25, 18:29 – , 12.12.2008 -- - 7:50, 12:30 - 12:40, 17:04 - , 13.12.2008 -- - 8:30, 9:54 - 11:03* do konce I. etapy parametry pro závadu přístroje neměřeny, 3.2.2009 – 14:00 -, 4.2.2009 – 7:50, 8:10 -, 5.2.2009 – 7:50, 8:10 – 17:00, vypnuto, zapnuto									